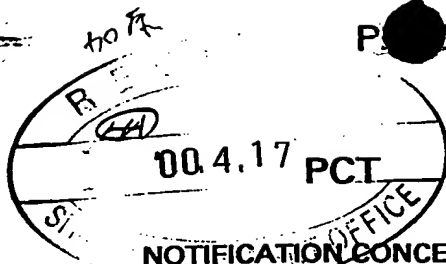


PCT COOPERATION TREATY



**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FUJITA, Takaharu
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 06 April 2000 (06.04.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PC-8311	
International application No. PCT/JP00/00641	International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
Applicant MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
05 Febr 1999 (05.02.99)	11/29362	JP	24 Marc 2000 (24.03.00)
30 Marc 1999 (30.03.99)	11/90146	JP	24 Marc 2000 (24.03.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile N . (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Marc Salzman

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

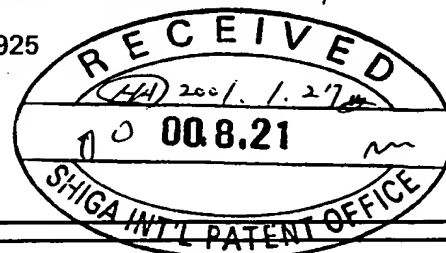
(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

T :

FUJITA, Takaharu
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON

02P-8642 (EP)



Date of mailing (day/month/year) 10 August 2000 (10.08.00)		
Applicant's or agent's file reference PC-8311		
International application No. PCT/JP00/00641	International filing date (day/month/year) 07 February 2000 (07.02.00)	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
Applicant MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. et al		

IMPORTANT NOTICE

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 10 August 2000 (10.08.00) under No. WO 00/46037

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔PCT 18 条、PCT 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8311	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00641	国際出願日 (日.月.年) 07.02.00	優先日 (日.月.年) 05.02.99
出願人 (氏名又は名称) 三菱重工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、X	J P, 11-123807, A (富士写真フイルム株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99) 段落番号【0044】、【0114】、第1-8図	1-4、8- 23、35 -43、4 7、50
P、Y	全文、第1-8図 & E P, 911154, A	5-7、44 -46

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦



2 P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、X	JP, 11-109610, A (富士写真フイルム株式会社) 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 段落番号【0015】-【0016】、【0044】	1-23、3 5-42
P、Y	全文 (ファミリーなし)	43-47、 50
P、Y	JP, 11-208134, A (株式会社リコー、東北リコー株式 会社) 3. 8月. 1999 (03. 08. 99) 段落番号【0027】 (ファミリーなし)	43-47、 50
A	JP, 2-289386, A (山陽国策パルプ株式会社) 29. 11月. 1990 (29. 11. 90) 全文、第1図 (ファミリーなし)	1-51

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/00641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	JP, 11-123807, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99)	
P, X	Par. Nos. [0044], [0114]; Figs. 1-8	1-4, 8-23, 35-43 , 47, 50
P, Y	Full text; Figs. 1-8 & EP, 911154, A	5-7, 44-46
	JP, 11-109610, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99)	
P, X	Par. Nos. [0015] - [0016], [0044]	1-23, 35-42
P, Y	Full text (Family: none)	43-47, 50
P, Y	JP, 11-208134, A (Ricoh Company, Ltd., Tohoku Ricoh Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99),	43-47, 50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2000 (31.03.00)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2000 (11.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Par. No. [0027]</p> <p>(Family: none)</p> <p>JP, 2-289386, A (Sanyo Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 29 November, 1990 (29.11.90), Full text; Fig. 1</p> <p>(Family: none)</p>	1-51

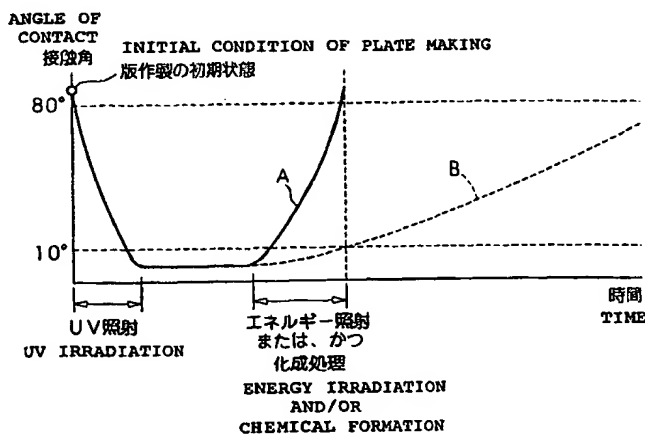
THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類7 B41N 1/14, B41C 1/10		A1	(11) 国際公開番号 WO00/46037
			(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00641		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(22) 国際出願日 2000年2月7日(07.02.00)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平11/29362 1999年2月5日(05.02.99) JP 特願平11/90146 1999年3月30日(30.03.99) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 須田康晴(SUDA, Yasuharu)[JP/JP] 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 藤田考晴, 外(FUJITA, Takaharu et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)			

(54)Title: PRINTING PLATE MATERIAL AND PRODUCTION AND REGENERATING METHODS THEREFOR

(54)発明の名称 印刷用版材並びにその作製及び再生方法



(57) Abstract

A printing plate material capable of being recycled in response to digitizing printing processes and a method of regenerating it. The printing plate material used is produced by forming on a base material a coat layer containing titanium oxide photocatalyst and one or at least two of Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} and Cu^{2+} . In an initial condition of plate making, the plate material surface is conditioned to show a hydrophobic condition. An ultraviolet ray is applied onto the surface to convert part of the surface into a hydrophilic portion. The conversion is conducted based on digital data in conformity with an image to be printed, thereby using a hydrophobic portion as a printing image portion and a hydrophilic portion as a non-printing image portion. After printing, the above compound is applied again to convert the coat layer surface into an initial condition of plate making where the surface shows a hydrophobicity again.

印刷工程のデジタル化に対応しつつ再利用が可能であるような印刷用版材及びその再生方法を提供することを目的とする。印刷用版材として、基材上に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むコート層を形成したものを利用する。版作製時の初期状態においては、版材表面が疎水性を示す状態に調整しておく。この表面に、紫外線を照射し、表面の一部を親水性を示す表面に変換する。この変換は、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われる。これにより、疎水性の部分を画線部、親水性の部分を非画線部として利用する。印刷が終了したら、前記化合物を再び塗布し、コート層表面が再び疎水性を示す版作製時の初期状態となるよう変換する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

印刷用版材並びにその作製及び再生方法

5 技術分野

本発明は、印刷用版材並びにその作製及び再生方法に関する。

背景技術

印刷技術一般として、昨今、印刷工程のデジタル化が進行しつつある。
10 これは、パソコンで画像、原稿を作成したり、スキャナ等で画像を読み込むことにより当該画像データをデジタル化し、このデジタルデータから直接印刷用版を製作するというものである。このことによって、印刷工程全体の省力化が図れるとともに、高精細な印刷を行うことが容易になる。

15 従来、印刷に用いる版としては、陽極酸化アルミを親水性の非画線部とし、その表面上に感光性樹脂を硬化させて形成した疎水性の画線部を有する、いわゆる P S 版が一般的に用いられてきた。この P S 版を用いて印刷用版を作製するには、複数の工程が必要であり、このため版の製作には時間がかかり、コストも高くなるため印刷工程の時間短縮及び印刷
20 刷の低コスト化を推進しにくい状況である。特に少部数の印刷においては印刷コストアップの要因となっている。

また一つの絵柄の印刷が終わると、版を交換して次の印刷を行わなければならない、版は使い捨てにされていた。さらに、P S 版ではデジタルデータから直接版を作製することができず、省力化や高精細印刷を実現
25 するための印刷工程のデジタル化を進める上で印刷用版の作製が障害となっている。

上記 P S 版の欠点に対して、印刷工程のデジタル化に対応し印刷用版の作製を容易にする方法が提案され、商品化されているものもある。例えば、P E T フィルム上にカーボンブラックなどのレーザ吸収層、さらにその上にシリコン樹脂層を塗布したものに、レーザ光線で画像を書き込むことによりレーザ吸収層を発熱させ、その熱によりシリコン樹脂層を焼き飛ばして印刷用版を作製する方法、あるいはアルミ版の上に親油性のレーザ吸収層を塗布し、さらにその上に塗布した親水層を前記と同様にレーザ光線で焼き飛ばして印刷用版とする方法、等が知られている。このような方法では、デジタルデータから直接版を作製することが可能であるが、一つの絵柄の印刷が終わると新しい版に交換しなければ次の印刷ができず、したがって、一度使った版は廃棄されることについては上記 P S 版と変わりはない。すなわち、その相応分印刷に係るコストが上昇することとなっていた。また、近年とみに提唱されるようになった地球環境保護という立場からも、一度使用した版を廃棄処分とするのは、好ましい状況といえるものではない。

近年、光触媒を用いた再生可能な印刷用版材が開示されている（特開平10-250027号公報、特開平11-245533号公報、特開平11-249287号公報など）。しかし、これらの公報には光触媒の紫外線に対する感度は明記されておらず、さらに画像書き込みに要する時間が明記されていないか、記載されていても1時間（特開平11-249287号公報）も要するなど実用レベルにはほど遠いものであると言わざるを得ない。また、再生方法についても、加熱処理（130～200℃×1～5時間、特開平11-245533号公報）や新たな光反応層を積層形成する（特開平11-249287号公報）方法が開示されているが、時間が掛かりすぎたり、再生時間について明記されていないなど、再生方法についても実用レベルとはいえないのが現状である。

発明の開示

本発明は、上記の課題を解決するために以下の手段をとった。

すなわち、本発明の第 1 の態様の印刷用版材は、基材の表面に酸化チタン光触媒とチタン以外の金属とを含むコート層が、直接又は中間層を介して形成されていることを特徴とするものである。

この印刷用版材は、疎水性を示しているコート層表面に光を照射することにより、その照射部分を親水性に変換することが可能である。これは、酸化チタン光触媒の作用によるものであるが、チタン以外の金属を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかな版作製が可能である。そして、当該親水性に変換された部分をインキの付着しない非画線部、残る疎水性部分をインキの付着する画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となる。また、基材と前記コート層との間に中間層を介した場合には、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、第 1 の実施形態に係る印刷用版材の構成を示す断面図である。また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

図 2 は、コート層表面が親水性を示している状態を示す印刷用版材の断面図である。

図 3 は、酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換を説明する説明図である。

図 4 は、コート層表面に描かれた画像（画線部）とその白地（非画線部）の一例を示す斜視図である。

図 5 は、コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿

って示したグラフである。

図 6 は、図 5 とは別形態となる、コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

図 7 は、第 2 の実施形態に係る印刷用版材の構成を示す断面図である。
5 また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

図 8 は、コート層表面が親水性を示している状態を示す印刷用版材の断面図である。

図 9 は、コート層表面に描かれた画像（画線部）とその白地（非画線
10 部）の一例を示す斜視図である。

図 10 は、コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

図 11 は、印刷機の構成の一例を示す説明図である。

図 12 は、コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に
15 沿って示したグラフである。

図 13 は、印刷機の構成の他の例を示す説明図である。

図 14 は、分子中に有機疎水基を有する化合物による酸化チタン表面の疎水化を説明する反応スキームである。

図 15 は、コート層表面の疎水性から親水性への変換、また親水性から疎水性への再変換の様子を、時間（あるいは操作）に沿って示したグラフである。
20

図 16 は、印刷機の構成の一例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、前記した本発明の第 1 の態様以外の態様について説明する。

本発明の第 2 の態様は、前記第 1 の態様の印刷用版材であって、前記

チタン以外の金属が Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上であるものである。 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかな版作成が可能である。

- 5 本発明の第 3 の態様は、前記第 2 の態様の印刷用版材であって、前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上が酸化物として含まれるものである。

本発明の第 4 の態様は、前記第 3 の態様の印刷用版材であって、前記酸化物がチタンとの複合酸化物であるものである。

- 10 第 2 の態様及び第 3 の態様のいずれの場合も、コート層表面に光が照射された場合に、その照射部分の親水化現象が促進され、より速やかな版作成が可能である。すなわち、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上がイオン状態、酸化物状態またはチタンとの複合酸化物状態の何れの状態であってあっても、光照射による酸化
- 15 チタン光触媒の親水化現象を促進し、版面上の光照射領域を速やかに親水性の非画線部に変換する効果を基本的に有している。なお、イオン状態の一形態として、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上は塩類としてコート層中に含まれていても差し支えないことは言うまでもない。

- 20 本発明の第 5 の態様は、第 1 の態様の印刷用版材であって、前記チタン以外の金属が、VI a 族あるいは IV b 族の金属または該金属の酸化物であるものである。

- この印刷用版材は、疎水性を示している初期状態の表面に酸化チタンのバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射することにより、その照射部分を親水性に変換することが可能である。これは、酸化チタン光触媒の作用によるものである。そして、当該親水性に変換さ
- 25

れた部分を疎水性インキの付着しない非画線部、残る疎水性部分を疎水性インキの付着する画線部として利用することにより、印刷版としての機能を発揮することが可能となる。

この酸化チタンのバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射することにより版材表面に潜像を形成する工程（以後、画像書き込み工程と記す）において、酸化チタン光触媒を含むコート層表面あるいは該光触媒相中にVI a 族あるいはIV b 族の金属または該金属の酸化物を含有させることにより、疎水性表面から親水性表面への変換に必要なエネルギー（以下、版材感度と記す）を低下させることが可能である。

10 本発明の第6の態様は、前記第5の態様の印刷用版材であって、前記VI a 族の金属が、W、MoおよびCrのいずれかであるものである。

本発明の第7の態様は、前記第5の態様の印刷用版材であって、前記IV b 族の金属が、Ge、SnおよびPbのいずれかであるものである。

15 本発明の第6の態様及び第7の態様の印刷用版材はいずれも、版材感度を低下させることが可能である。

本発明の第8の態様は、前記第1～第7のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記コート層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも50°以上の疎水性を示すものである。

20 これによれば、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態であるといえる。

本発明の第9の態様は、前記第1～第7のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記コート層表面が、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が10°以下となる親水性表面に変換されるものである。

25 これによれば、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換

されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。
なお、この光の照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、
5 本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっているということがいえる。なお、本発明において、光の照射により画像を書き込む工程を、以下では版の作製ということとする。

本発明の第 7 の態様は、前記第 1 ～ 第 7 のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記コート層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光
10 を照射することにより、水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換されるものである。

従って、これによれば、前記第 8 の態様の効果と前記第 9 の態様の効果を組み合わせた効果を奏する。

15 本発明の第 11 の態様は、前記第 10 の態様の印刷用版材であって、前記親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とするものである。

これは、上述した第 10 の態様の印刷用版材と同様な作用を有する印刷用版材であるということがいえる。したがって、この印刷用版材は、
20 印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。

本発明の第 12 の態様は、前記第 10 または第 11 の態様の印刷用版材であって、コート層表面を疎水性から親水性に変換するときに必要なエネルギーが、 $0.005 \sim 2 \text{ joule/cm}^2$ であり、デジタルデータをもとに版材に直接描画が可能であるものである。

25 この印刷用版材は、疎水性を示している初期状態の表面に光を照射することにより、その照射部分を親水性に変換することが可能である。こ

これは、酸化チタン光触媒の作用によるものである。そして、当該親水性に変換された部分を疎水性インキの付着しない非画線部、残る疎水性部分を疎水性インキの付着する画線部として利用することにより、印刷版としての機能を発揮することが可能となる。デジタルデータをもとに直接画像を書き込む場合、コストや装置の大きさなどの点で書き込み装置を
5 実用レベルの装置とするためには、版材感度は $0.005 \sim 2 \text{ joule/cm}^2$ が適切である。

本発明の第13の態様は、前記第1～第12のいずれかの態様の印刷用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記
10 コート層表面に、エネルギー束を照射することにより、当該表面が、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。

これによれば、親水性を示す部分を含む前記コート層表面は、エネルギー束が照射されることにより疎水性に変換されることになるから、この
15 とき、この印刷用版材は第8の態様の印刷用版材と同様なもの、すなわち、印刷用版材は初期状態になったとみなすことが可能である。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味している。

本発明の第14の態様は、前記第1～第12のいずれかの態様の印刷
20 用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、化成処理を施すことにより、当該表面が、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。

この印刷用版材は、前記エネルギー束の代用として化成処理を施すことで、第13の態様の印刷用版材と同様な作用を得ることが可能なもので
25 ある。

本発明の第15の態様は、前記第1～第12のいずれかの態様の印刷

用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、エネルギー束の照射及び化成処理を複合して施すことにより、当該表面が、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。

- 5 この印刷用版材は、前記エネルギー束及び前記化成処理を複合して施すことにより、第13の態様の印刷用版材と同様な作用を得ることが可能なものである。なおこの場合、親水性表面を疎水性表面に変換するには、複数の手段が利用されることが示されているから、一般にその変換は速やかに完了可能なものと考えられる。

- 10 本発明の第16の態様は、前記第1の態様の印刷用版材であって、前記コート層は、その表面の少なくとも一部が酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより親水性表面に変換された部分と前記光が照射されない疎水性の部分とを形成するものであって、

- 15 光照射及び電気化学処理を施したコート層表面は疎水性を示すものである。

- この印刷用版材によれば、疎水性を示しているコート層表面に光を照射することにより、その照射部分を親水性に変換することが可能である。これは、酸化チタン光触媒の作用によるものである。そして、当該親水性に変換された部分を疎水性インキの付着しない非画線部、残る疎水性部分を疎水性インキの付着する画線部として利用することにより、印刷版としての機能を発揮することが可能となる。また、この印刷用版材は、その面内において少なくとも一部が親水性を示し、残りの部分が疎水性を示す状態のコート層表面に光照射と電気化学処理を複合して施すこと
- 20
- 25 により該コート層全面を疎水性表面に変換することが可能である。この光照射及び電気化学的処理による親水性から疎水性への変換作用は、本

願発明者らが見出した新たな作用である。

また、基材と前記コート層の間に必要により中間層を介することにより、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

本発明の第 17 の態様は、前記第 16 の態様の印刷用版材であって、
5 前記コート層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すものである。

これによれば、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態であるといえる。

本発明の第 18 の態様は、前記第 16 の態様の印刷用版材であって、
10 前記コート層表面が、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換されるものである。

これによれば、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換
15 されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。なお、この光の照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっているということがいえる。

20 本発明の第 19 の態様は、前記第 16 の態様の印刷用版材であって、前記コート層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下を示す親水性表面に変換されるもので
25 ある。

これにより、前記コート層の画線部機能を有する疎水性表面に、前記

光により非画線部を書き込むことで印刷版を作製できることから、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。

本発明の第20の態様は、前記第19の態様の印刷用版材であって、前記親水性表面が非画線部、残る疎水性表面が画線部として利用されるものである。

これは、上述した第19の態様の印刷用版材と同様な作用を有する印刷用版材であるということがいえる。したがって、この印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。

本発明の第21の態様は、前記第16～第20のいずれかの態様の印刷用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、光照射及び電気化学的処理により当該表面が水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。

これによれば、親水性を示す部分を含む前記コート層表面は、光照射と前記電気化学処理を複合して施すことにより疎水性表面に変換されることになるから、このとき、この印刷用版材は前記第17の態様と同様なもの、すなわち印刷用版材は初期状態になったとみなすことが可能である。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味している。

本発明の第22の態様は、前記第1～第21のいずれかの態様の印刷用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面をクリーニングし、前記酸化チタン光触媒を含むコート層を再生することにより、当該表面が、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。

これは、例えば、親水性を示す表面上に、新たなコート層を再び形成することにより達成される。このことにより、版材全面が疎水性を示す、

すなわち、全面が非画線部となる初期状態が現出されることになる。したがって、これによっても第8～第10の態様にに基づき導かれるのと同様な作用を発揮することが可能である。つまり、この印刷用版材は再利用が可能である。なお、本発明においては、その面内において少なくとも一部が親水性を示し、残りが疎水性を示す前記酸化チタン光触媒を含むコート層表面を、全面均一に疎水化する工程を一般的に版の再生ということとする。

本発明の第23の態様は、前記第22の態様の印刷用版材であって、前記クリーニングが研磨クリーニングであるものである。

これにより、前記クリーニング工程を確実にかつ効率よく行うことができる。

本発明の第24の態様は、前記第1の態様の印刷用版材であって、前記コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層を備えているものである。

この印刷用版材の表面は、化合物及び酸化チタン光触媒の作用により、疎水性を示す部分と、親水性を示す部分とのそれぞれに領域を分けることが可能である。なお、親水性部分はコート層表面に光（一般には、紫外線）を照射することにより現出される。そして、当該親水性に変換された部分をインキの付着しない非画線部、残る疎水性部分をインキの付着する画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となる。また、基材と前記コート層との間に中間層を介した場合には、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

本発明の第25の態様は、前記第24の態様の印刷用版材であって、前記チタン以外の金属が Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+}

の1種または2種以上であるものである。

この印刷用版材は、第24の態様の印刷用版材の効果に加え、コート層中に、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかに版作成が可能であるという効果を有する。

本発明の第26の態様は、前記第25の態様の印刷用版材であって、前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上が酸化物として含まれるものである。

本発明の第27の態様は、前記第26の態様の印刷用版材であって、前記酸化物がチタンとの複合酸化物であるものである。

第26の態様及び第27の態様のいずれの場合も、コート層表面に光が照射された場合に、その照射部分の親水化現象が促進され、より速やかな版作成が可能である。すなわち、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上がイオン状態、酸化物状態またはチタンとの複合酸化物状態の何れの状態であってあっても、光照射による酸化チタン光触媒の親水化現象を促進し、版面上の光照射領域を速やかに親水性の非面線部に変換する効果を基本的に有している。なお、イオン状態の一形態として、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上は塩類としてコート層中に含まれていても差し支えないことは言うまでもない。

本発明の第28の態様は、第24の態様の印刷用版材であって、前記チタン以外の金属が、VIa族あるいはIVb族の金属または該金属の酸化物であるものである。

本発明の第29の態様は、前記第28の態様の印刷用版材であって、前記VIa族の金属が、W、MoおよびCrのいずれかであるものである。

本発明の第30の態様は、前記第28の態様の印刷用版材であって、

前記IVb族の金属が、Ge、SnおよびPbのいずれかであるものである。

本発明の第28～第30の態様の印刷用版材は、それぞれ前記第5～7の態様の印刷用版材に関して述べた効果と同様の効果を有する。

- 5 本発明の第31の態様は、前記第24～30のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記塗布層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すことを特徴とするものである。

- 10 これによれば、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態であるといえる。

本発明の第32の態様は、前記24～30のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面が現出されると共に該コート層表面が水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換されるものである。

- 15 これによれば、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。ところで、この親水化処理においては、以下に示すような作用がえられることを示唆している。すなわち、前記酸化チタン光触媒による、その
- 20 本来的な「触媒」作用により前記化合物の分解が促進されるという作用、及び酸化チタン光触媒表面自身が水の接触角が 10° 以下となる親水性表面となる作用である。したがって、この場合においては、前記親水化処理を速やかに完了し得ることが推測されることになる。また、この紫外線照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに
- 25 基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっていると

いうことがいえる。

本発明の第 3 3 の態様は、前記第 2 4 ～第 3 0 のいずれかの態様の印刷用版材であって、前記塗布層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すとともに、前記塗布層
5 表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面が現出されると共に該コート層表面が水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換されるものである。

従って、これによれば、前記第 3 1 の態様の効果と前記第 3 2 の態様の効果を組み合わせた効果を奏する。

10 本発明の第 3 4 の態様は、前記第 3 3 の態様の印刷用版材であって、前記親水性表面が非画線部、残る疎水性表面が画線部として利用されるものである。

これは、上述した第 3 1 ～第 3 3 の態様の印刷用版材と同様な作用を有する印刷用版材であるということがいえる。したがって、この印刷
15 用版材は、親水化处理において酸化チタン光「触媒」の本来的作用を生かすことが可能であると共に、印刷工程のデジタル化にも対応可能となっているものといえる。

本発明の第 3 5 の態様は、第 1 ないし第 1 2 のいずれかの態様の印刷用版材であって、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記
20 コート層表面に、分子中に有機疎水基を有する化合物を反応もしくは強く相互作用させることにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換されるものである。これによれば、親水性を示す部分を含む前記コート層表面は、疎水性に変換されることになるから、この印刷用版材は初期状態になったとみなすことが可
25 能である。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味している。

本発明の第 3 6 の態様は、第 3 5 の態様の印刷用版材であって、前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射下で酸化チタン光触媒作用により分解することを特徴とするものである。このことによって、前記分子中に有機疎水基を有する化合物は、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射下で酸化チタン光触媒作用により分解・除去され、酸化チタン光触媒を含むコート層表面が露出するため、画像書き込みにより親水性表面を形成することが可能である。

本発明の第 3 7 の態様は、第 3 5 または第 3 6 の態様の印刷用版材であって、前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、脂肪酸デキストリンであるものである。脂肪族デキストリンを用いることにより、版材表面の親水部分を少量の化合物量で充分疎水化できる。また、湿し水に対する耐水性が十分であり、画線部機能を印刷中維持することができる。

本発明の第 3 8 の態様は、第 3 5 または第 3 6 の態様の印刷用版材であって、前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、有機チタン化合物であるものである。

本発明の第 3 9 の態様の印刷用版材は、第 3 5 または第 3 6 の態様の印刷用版材であって、前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、有機シラン化合物であるものである。

本発明の第 3 8 及び第 3 9 の態様の印刷用版材のいずれも、分子中に有機疎水基を有する化合物が酸化チタン触媒表面と化学反応しているので、疎水性の油脂などに比べ、耐刷性が極めて高い。

本発明の第 4 0 の態様は、第 1 ないし第 1 2 のいずれかの態様の印刷用版材であって、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射することにより、光が照射されない疎水性の部

分と光が照射され親水性表面に変換された部分とからなる潜像を形成する版作製工程と、印刷終了後にインキを版材表面から除去した後、次いで少なくとも版材表面の親水性部分に、分子中に有機疎水基を有する化合物を反応もしくは強く相互作用させることにより、その印刷用版材を再生する工程とを繰り返すことで、繰り返し使用できることを特徴とするものである。

本発明の第 4 1 の態様は、第 1 ないし第 4 0 のいずれかの態様の印刷用版材であって、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を含む光源を有し、デジタルデータをもとに版材に直接描画する書き込み装置により、画像書き込みが可能であることを特徴とするものである。

本発明の第 4 2 の態様は、前記第 1 または第 1 6 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

本発明の第 4 3 の態様は、前記第 1 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後エネルギー束を照射することにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

本発明の第 4 4 の態様は、前記第 1 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後化成処理を施すことにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

本発明の第 4 5 の態様は、前記第 1 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後エネルギー束の照射及び化成処理を複合して施すことにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

本発明の第 4 6 の態様は、前記第 1 6 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後光照射及び電気化学的処理により酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

第 4 2 ～第 4 6 の態様の再生方法については、第 2 2 の態様の印刷用版材から導かれる作用と同様な作用が得られることが明らかである。

本発明の第 4 7 の態様は、前記第 4 2 ～第 4 6 の態様のいずれかの印刷用版材の再生方法であつて、前記コート層表面をクリーニングする工程及び前記コート層を再生する工程を印刷機上で行うものである。

これによれば、印刷機を停止することなく、また印刷版の交換作業を挟むことなく連続的な印刷作業の実施を行うことが可能となる。

本発明の第 4 8 の態様は、前記第 2 4 の態様の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が 50° 以上となる疎水性表面を現出させる工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法である。

これによれば、化合物を塗布することにより、コート層表面は疎水性に変換されることになるから、このとき、この印刷用版材は初期状態になったとみなすことができる。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味する。さらに、上記事実、すなわ

ち疎水性への変換作業は実質的に化合物の塗布作業のみによるから、当該作業は速やかに完了することが可能である。

本発明の第 49 の態様は、前記第 48 の態様の印刷用版材の再生方法であって、前記最外表面をクリーニングする工程と前記塗布層を再形成する工程とを、印刷機上で行うものである。

これによれば、実際に印刷を行う際において、前記疎水性への変換に係る作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことなく、連続的な印刷作業を実施することが可能となる。

本発明の第 50 の態様は、前記第 1 または第 16 の態様の印刷用版材のコート層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射する印刷版作製工程と、前記コート層表面をクリーニングする工程と、前記コート層を再生する工程を印刷機上で行うことを特徴とする、印刷用版材の作製及び再生方法である。

本発明の第 51 の態様は、前記第 24 の態様の印刷用版材の塗布層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射し、この光の照射された領域に前記コート層表面を現出させる印刷版作製工程と、前記現出したコート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、塗布層を再形成する工程とを印刷機上で行うことを特徴とする、印刷用版材の作製及び再生方法である。

第 50 及び第 51 の態様の印刷用版材の作製及び再生方法によれば、印刷機を停止することなく、また印刷版の交換作業を挟むことなく、印刷用版材の作製、印刷、版の最外表面のクリーニング、印刷用版材の再生を伴う印刷作業の実施を連続的に行うことが可能となる。

第 1 の実施形態

以下では、本発明の実施の形態について、図を参照して説明する。図

1 は、本実施形態に係る印刷用版材の断面図を示している。図 1 において、基材 1 はアルミニウムで構成されている。なお、アルミニウムを印刷用版材として用いるのは極めて一般的な形態といえるが、ただし、本発明はこのことに限定されるものではない。

5 基材 1 表面上には、中間層 2 が形成されている。中間層 2 としては、例えば、シリカ (SiO_2)、シリコーン樹脂、シリコーンゴム等のシリコン系化合物がその材質として利用される。そのうち特に、シリコーン樹脂としては、シリコーンアルキド、シリコーンウレタン、シリコーンエポキシ、シリコーンアクリル、シリコーンポリエステル等が使用される。
10 この中間層 2 は、前記基材 1 と後述するコート層 3 との付着を確実なものとならしめるため、また密着性を確保するために形成されているものである。すなわち、基材 1 と中間層 2 とを、またコート層 3 と中間層 2 とを、それぞれ確実に密着させることによって、結果、基材 1 とコート層 3 との付着強度を確保することとなっている。

15 中間層 2 上には、酸化チタン光触媒を含むコート層 3 が形成されている。このコート層 3 表面においては、版作製時の初期状態に疎水性を示し、紫外線を照射することによって親水性を示す部分を出現させることが可能となっている。この性質は、前記酸化チタン光触媒の備える性質に依るものである。なお、このことについては後に詳しく説明することとする。また、このコート層 3 には、酸化チタン光触媒との相互作用により、紫外線照射による前記コート層の親水化現象を促進する目的で、
20 チタン以外の金属、例えば、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上が、イオン、酸化物またはチタンとの複合酸化物として混入されている。

25 さらに、このコート層 3 には、前記性質、すなわち疎水性から親水性への変換特性を改良するため、あるいは当該コート層 3 の強度や基材 1

との密着性を向上させることを目的として、次に示すような物質を添加したものとしてよい。この物質とは、例えば、シリカ、シリカゾル、オルガノシラン、シリコン樹脂等のシリカ系化合物、また、ジルコニウム、アルミニウム等からなる金属酸化物又は金属水酸化物、さらにはフッ素系樹脂を挙げることができる。なお、酸化チタン光触媒の強い酸化力を考慮すると、コート層 3 の組成は無機化合物の方が、コート層 3 の劣化を防ぐという観点から好ましいものといえる。

また、酸化チタン光触媒そのものとしては、結晶構造がそれぞれ異なるアナターゼ型とルチル型とがあり、本実施形態においては両者とも利用可能である。また、版面に書き込む画像の解像度を高めて高精細印刷を可能とするため、及び薄い膜厚となるコート層 3 を形成することも視野内に収めることを可能とするため、酸化チタン光触媒の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

なお、使用する酸化チタン光触媒としては、市販されていて、かつ本実施形態において使用可能なものを具体的に列挙すれば、石原産業製の S T-01、S T-21、その加工品 S T-K01、S T-K03、水分散タイプ S T S-01、S T S-02、S T S-21、また、堺化学工業製の S S P-25、S S P-20、S S P-M、C S B、C S B-M、塗料タイプの L A C T I-01、テイカ製の A T M-100、A T M-600、S T-157等を挙げることができる。ただし、本発明はこれらの酸化チタン光触媒以外にあっても適用可能なことはもちろんである。

また、コート層 3 の膜厚は、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。というのは、膜厚があまりに小さければ、前記した性質を十分に生かすことが困難となるし、また、膜厚があまりに大きければ、コート層 3 がヒビ割れしやすくなり、耐刷性低下の要因となるためである。なお、このヒビ割れは、膜厚が $50\mu\text{m}$ を超えるようなときに顕著に観察さ

れるから、前記範囲を緩和するとしても当該 $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ をその上限として認識する必要がある。また、実際上は $0.1\sim3\mu\text{m}$ 程度の膜厚となるのが一般的な形態であるといえる。

さらに、このコート層3の形成方法としては、

- 5 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上の塩類を添加した酸化チタン光触媒ゾルを塗布する方法、

酸化チタン光触媒ゾルと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上の酸化物との混合物を塗布する方法、

- 10 酸化チタン光触媒ゾルと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上のアルコキシドとの混合物を塗布する方法、

有機チタネートと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上のアルコキシドとの混合物を塗布する方法、

- 15 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上の酸化物と酸化チタン光触媒を所定の混合比で混合したペレットを用いた蒸着法、

蒸着法で成膜した酸化チタン光触媒層への Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上のイオン注入法、などがある。

- 20 このとき例えば、塗布法を採用するのであれば、それに用いられる塗布液には、溶剤、架橋剤、界面活性剤等を添加しても良い。また塗布液は、常温乾燥タイプでも加熱乾燥タイプでも良いが、後者の方がより好ましい。というのは、加熱によりコート層3の強度を高めた方が、版の耐刷性を向上させるのに有利となるからである。

- 25 以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層3表面を、図1に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎

水性を示すように調整しておく。ちなみに、前記接触角が 80° 以上となるようにすればより好ましい状態であるといえる。この状態においては、図1からも察することが可能なように、水がコート層3表面に付着することが困難、すなわちいわゆる撥水性が極めて高い状態となっているから、逆に言えば印刷用インキがコート層3表面上に付着することが容易な状態が現出されているといえる。

なお、上記でいう「版作製時の初期状態」とは、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。より具体的にいえば、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に書込みしようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層3表面に関する疎水化処理を施した後であってもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、「版作製時の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義するときには、それを広義に解釈するものとする。

次に、上記状態となるコート層3表面に対して、図2に示すような紫外線照射を実施する。この紫外線照射は、前記した画像に関するデジタルデータに準拠して、そのデータに対応するように行われる。なお、ここでいう紫外線とは、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光のことである。より具体的には、波長400nm以下の光を含む紫外線である。

コート層3表面はこの紫外線照射によって、同じく図2に示すように、その表面が親水性を示すようになる。これは酸化チタン光触媒の作用によるものである。このことによって、コート層3表面における紫外線が照射された領域は、水の接触角が 10° 以下の状態となる。この状態は、先の疎水性表面の状態とちょうど逆の関係となるものである。すなわち、

水は殆ど膜状にコート層 3 表面に広がることとなるが、印刷用インキはこの表面に付着することが不可能となる。

また、この親水性部分を前記画像に基づいて現出させる方法は、単に紫外線照射領域を、その画像に関する前記デジタルデータに基づいて制御するようにすればよいので、簡単に実施することが可能である。つまり、疎水性部分を感光性樹脂を硬化させて形成する従来の P S 版とは異なり、本実施形態における印刷用版材は印刷工程のデジタル化に、容易に対応可能なものであるといえる。

ちなみに、酸化チタン光触媒が、紫外線照射によって親水化する機構に関しては、概ね次のように言われている。酸化チタン光触媒が疎水性のときは、図 3 (a) に示すように、表面において酸素 O^{2-} はチタン Ti^{4+} 間にブリッジ状に結合している。これに紫外線を照射すると、図 3 (b) に示すように、ブリッジ状酸素 O^{2-} が O 原子となり表面から脱離するとともに、脱離した O^{2-} から飛び出した 2 つの電子によって隣接する 2 つの Ti^{4+} が還元されて Ti^{3+} になる。この酸素欠陥部分に大気中の水分子が吸着して解離し水酸基を生成する。この水酸基が、更に大気中の水分子を吸着し、コート層表面に水酸基膜を形成するため親水性を発現することになる。この様に、紫外線照射下における酸化チタン光触媒の親水化現象は Ti^{4+} の還元過程がそのスタートとなっており、酸化チタン光触媒層に少量の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上が混入されることにより、 Ti^{4+} の還元過程が促進される。混入量は 0.05～5 重量%、好ましくは 0.1～1 重量%とする。少なすぎると Ti^{4+} の還元過程を促進する効果が不十分となり、また、多すぎると酸化チタン光触媒の本来の機能を損ねるからである。

上記までの処理が終了したら、コート層 3 表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図 4 に示すような印刷用版材が作製されることに

なる。この図において、ハッチングされた部分が上記親水化処理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部 4 を示しており、残りの地の部分、すなわち親水性の部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部 5 を示している。このように絵柄が浮かび上がることにより、コート層 3 表面は、親版としての作用を有することになる。

この後、通常の印刷工程を実行しこれを終了させる。以下では、二つの形態について説明することとする。

まず、第一の形態としては、通常の印刷工程を通過した印刷用版材において、そのコート層 3 表面に、光、熱、音波、電子線等からなるエネルギー束の照射と、薬剤溶液、ガス、触媒等の化学物質による表面処理、すなわち化成処理を実施する。これは同時に行っても良いし、また、別個に実施するようにしてもよい。このような作業（図 3 の親水性状態の水酸基を除去する処理）を実施することによって、コート層 3 表面は、図 5 の曲線 A に示すように、親水性を示していた部分が再び疎水性を示すこととなる。なお、図 5 は、横軸に時間、縦軸に水の接触角をとったグラフであり、コート層 3 表面のある一点に関する水の接触角が時間の経過と共にいかに変化するかを示したものである。

通常、親水化処理された酸化チタン光触媒は、これを暗所に保持しておくとして、その親水化された部分が次第に疎水性を示すものと自然に移行する性質をもっている（図 5 中曲線 B 参照）。この移行は、通常、一週間から一月程度で完了し、その後は再び全面が疎水性を示すこととなる。また、酸化チタン光触媒における疎水性能及び親水性能を利用する際には、親水性を保持しようとする努力が行われるのが一般的である。すなわち、上記一週間から一月程度かかる親水性から疎水性への移行を、さらに長期化するような努力が払われるのが従来の考え方であり、一般

的であった。

ところで、本実施形態においては、上記したように、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を混入することにより、紫外線照射時の親水化速度を向上させるとともに、エネルギー束の照射及び化成処理をもって、親水性を備えているコート層3表面を積極的に疎水性に戻そうとする処理を行うこととなる。したがって、親水性を保持しようと努めるのではなく、また、一週間から一月程度かかる疎水性への移行が完了するのを悠長に待つのもなく、この親水性から疎水性への移行を極めて短期間に試みようとするものである。

本実施形態においては、この疎水性への復帰を速やかに完了することにより、上述した「版作製時の初期状態」に再び戻ることが可能となるものである。つまり、このときコート層3表面上は、印刷用インキが全面に付着可能な疎水性を示していることとなり、この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな親版を作製することが可能となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているものである。

以下では、他の形態について説明する。この形態においては、まず版面、すなわちコート層3表面に付着しているインキ、湿し水等をふき取る。すなわち、コート層3表面のクリーニングを行う。その後、酸化チタン光触媒を含むコート層3を再度形成し、新生疎水性面を創生するようにする。このコート層3の再生は、前記したゾル塗布法、有機チタネート法、蒸着法等を適宜用いればよい。実用的には塗布法を選択するのが好ましく、この場合具体的には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を用いればよい。なお、コート層3を再生する前に使用したコート層の除去を行ってもよい。また、この再生されたコート層3においては、その膜厚

が $0.05\mu\text{m}$ 以上となるのが望ましいが、 $20\mu\text{m}$ を越えるとひび割れが生じやすいため注意が必要である。

このことにより、この形態においても、図5に基づき説明した形態と同様、図6に示すように、版の繰り返し利用又は再利用が可能となっていることは明らかである。すなわち、疎水性を示す表面となるコート層3が再び創生されているから、印刷用版材はその時点で「版作製時の初期状態」に戻っているといえ、この表面に紫外線照射を行えば、新たな親版を作製することが可能となる。

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に係る、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。まず、その面積が葉書サイズ、厚さが 0.3mm のアルミニウム製の基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーLAC PR-01を塗布、乾燥させた。乾燥後のプライマー層の厚みは $1.4\mu\text{m}$ であった。なお、このプライマー層とは、図1における中間層2に対応していることになる。その後、堺化学工業製の酸化チタン光触媒コーティング剤LAC TI-01にNiOゾルを Ni^{2+} 換算で酸化チタンに対して 0.2 重量%添加した液を調整し、基板に塗布し 100°C で乾燥させて、厚み $1.0\mu\text{m}$ の酸化チタン光触媒を含むコート層3を成膜した。この印刷用版材について、協和界面化学のCA-W型接触角計を用いコート層3表面の水の接触角を測定した結果、それは 95° となり、画線部として十分な疎水性を示した。

次に、上記印刷用版材をSAN PRINTING MACHINRS社製のSAN OFF-SET 220E DX型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度2500枚/時にて印刷を行った。この結果、版材表面（すなわちコート層3表面、以下同様）全体にインキが付着し、当該版と同寸で均一な濃度の紅色の画像を紙面上に印刷できた。

また、上記コート層 3 の塗布までを終えた印刷用版材において、すなわち版作製時の初期状態における印刷用版材において、そのコート層 3 表面に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射した後、直ちに前記 C A - W 型接触角計で水の接触角を測定したところ、それは 4° となり、非画線部として十分な親水性を示した。また、この版材を用いて、前記と同様に印刷をおこなったところ、版面にはインキが付着せず、紙面上には画像の印刷ができなかった。なお、NiOゾルを添加せずに作製した印刷用版材では紫外線照射により水の接触角が 10° 以下になるまでに 5 分を要した。

さらに、さきと同様、版作製時の初期状態における印刷用版材において、その版材表面のほぼ中央部を一边が 2 cm の正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射した後、紫外線照射部分について直ちに C A - W 型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は 5° となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を用いて前記と同様に印刷をおこなったところ、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一边が 2 cm の正方形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

次に、印刷用版材の再生に係る実施例を次に示す二通りについて説明する。まず、版面上に付着したインキと湿し水を拭き取った印刷用版材を、微弱な紫外線に対しても暴露されないよう暗室に封じた。暗室は窒素ガス雰囲気下に保った。また、版材表面に対して 5 分間 180°C の加熱処理を施した。その結果、これらの処理を完了させた印刷用版材において、その版材表面の水の接触角を C A - W 型接触角計を用いて測定したところ、それは 93° となり、紫外線照射前の疎水性表面に戻った。

次に、カード印刷機に版を取り付けた状態で、版面上に付着したインキと湿し水をふき取った後、ロールコーティングにより版面上に前記し

た酸化チタン光触媒コーティング剤 L A C T I-01 を塗布した後、120℃の熱風で乾燥させて酸化チタン光触媒を含むコート層 3 を再生した。この再生した版を用いて、再生処理前の印刷と同様にして印刷を行ったところ、版材表面全体にインキが付着し、版と同寸で均一な濃度の紅色の画像が紙面上に印刷できた。

なお、上記印刷は、図 11 に示すような印刷機 10 を用いて行った。すなわち、この印刷機 10（印刷装置）は、版胴 11 を中心として、その周囲にコーティング装置 12（再生装置）、ブランケット胴 13、版クリーニング装置 14（クリーニング装置）、書き込み装置 15、インキングローラ 16、及び乾燥装置 17 を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 11 に巻き付けられて設置されている。

この印刷機 10 において、上記したように印刷を終了した版の再生工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 14 を版胴 11 に対して接した状態とし、版面上に付着したインキと湿し水をふき取る。その後、版クリーニング装置 14 を版胴 11 から離脱させ、コーティング装置 12 を版胴 11 に接した状態とする。このことによって、コート層 3 が版材上に再生されていく。この後、コーティング装置 12 を版胴 11 から離脱させて乾燥装置 17 を稼働させ、コート層 3 に含まれる溶媒等を乾燥させる。次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置 15 の発する紫外線によってその再生されたコート層 3 表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ 16、ブランケット胴 13 を版胴 11 に対して接する状態とする。そして、紙 18 がブランケット胴 13 に接するよう、かつ図 7 に示す矢印の方向に流していくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン

光触媒のもつ性質、すなわち疎水性から親水性への変換性質を利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応が成されており、その相応分の大幅な時間短縮、またコスト削減を図ることができる。さらに、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上をイオン、酸化物、またはチタンとの複合酸化物の状態で混入させることにより、紫外線照射下における親水化速度を向上させることができ、版への画像書き込み時間を短縮することができる。

さらに、印刷用版材の再変換と、コート層3の再生を印刷機上で行うことが可能であるから、印刷作業の迅速化を実現することができる。なお、上記の例では、コート層3表面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

なお、本実施形態においては、基材1とコート層3との間に中間層2を設けることとしていたが、本発明はこのことに限定されるものではない。すなわち、中間層2は必ずしも設ける必要はない。なお、このように言えるのは、仮に中間層2を設けないとしても、上までの説明から明らかかなように、本発明の主要な本質が損なわれることにならないからである。

また、版の再生に関して、上ではコート層3を新しく塗布し直す実施形態あるいは実施例について説明したが、このことについては次のことを補足しておく。すなわち、印刷終了後に新しくコート層3を塗布するのではなく、それまでに使用していたコート層3表層部分を削るような方法をとっても、上述したのと同様な作用効果が得られる、という

点である。つまり、図 2 等に示すコート層 3 の表層部分一面を、印刷終了後に削ることとすれば、親水性部分は一挙に除去され、代わりにその裏に控えている新しいコート層 3 表面を表出させることができる。この新たなコート層 3 表面は疎水性を示すことになるから、結局、このような方法によっても、版作製時の初期状態を現出させることが可能なことがわかる。本発明で言うところの「コート層の再生」とは、いま述べたような概念もその範囲内に収めるものである。

第 2 の実施形態

10 以下本発明にかかる第 2 の実施形態について説明する。

図 7 には本実施形態に係る印刷用版材の断面図を示している。図 7 において、基材 2 1、中間層 2 2 及びコート層 2 3 は、前述の第 1 の実施形態と同様のものであるので、詳細な説明は省略する。

コート層 2 3 上には、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層 2 4 が形成されている。この塗布層 2 4 表面は、図 7 に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すようになっている。ちなみに、接触角が 80° 以上となるようにすればより好ましい状態であるといえる。この状態においては、図 7 から察することが可能なように、水が塗布層 2 4 表面に付着することが困難、すなわちいわゆる撥水性が極めて高い状態となっているから、逆に言えば印刷用インキが塗布層 2 4 表面上に付着することが容易な状態が現出されているといえる。

以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について 25 説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層 2 3 表面を、図 7 に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の

疎水性を示すように調整しておく。ここでいう「版作製時の初期状態」及び「疎水性を示すように調整」ということは、以下のような事情を指す。まず、「疎水性を示すように調整」とは、コート層 2 3 表面に紫外線照射により分解可能な化合物からなる塗布層 2 4 を形成し、
5 かつそれを乾燥させることによって行われる。なお、この塗布には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を適宜採用すればよい。また、乾燥は、常温又は加熱のいずれによる方法であっても良い。そして、これら「調整」によりコート層 2 3 表面が疎水性となったときを指して、「版作製時の
10 初期状態」である旨規定するものである。

上記化合物としては、前記表面に疎水性を付与する作用を有することはもちろん、それとともに紫外線照射によって「容易に」酸化分解反応されるものが好ましい。具体的には、

(1) トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチル
15 ジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；

(2) トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリ
20 クロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン等のクロロシラン；

(3) ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-クロロ
プロピル トリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジクロロシ
ン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピル
25 メチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の
シランカップリング剤；

(4) ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス (トリメチルシリル) ウレア、N -トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン等のシラザン ;

5 (5) パーフロロアルキルトリメトキシシラン等のフロロアルキルシラン ;

(6) ジメチルハイドロジェンポリシロキサン タイプのシリコンオイル ;

(7) ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸 ;

10 (8) テトライソプロポキシチタン、テトラ -n -ブトキシチタン、テトラステアロキシチタンなどのアルコキシチタン ;

(9) トリ -n -ブトキシチタンステアレート、イソプロポキシチタントリステアレートなどのチタンアシレート ;

15 (10) ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクタトチタンなどのチタンキレート ;

(11) 脂肪酸デキストリン ;

等が挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物のみに限られるものでないことは言うまでもない。さらに、これらの化合物は必要に応じて溶剤で希釈して使用してももちろん良い。

20 なお、上記でいう「版作製時の初期状態」ということを、より一般的に言えば、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。つまり、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に書込みしようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層 2 3 表面に関する親水化処理を施した後であつてもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、

25

「版作製時の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義するときには、それを広義に解釈するものとする。

次に、上記状態となる塗布層 2 4 表面に対して、図 8 に示すような紫外線照射を実施する。この紫外線照射は、前記した画像に関するデジタルデータに準拠して、そのデータに対応するように行われる。なお、こ
5 ここでいう紫外線とは、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光のことである。より具体的には、波長 400 nm 以下の光を含む紫外線である。

この紫外線照射によって、同じく図 8 に示すように、塗布層 2 4 を構成する前記化合物が分解されることで、そのコート層 3 表面が現出すると共に当該表面が親水性を示すように変換される。これは酸化チタン光触媒の作用によるものである。なお、化合物の分解は、酸化チタン光
10 「触媒」としての本来的作用により進行するため、極めて速やかに完了することとなる。これらのことによって、コート層 3 表面における紫外線が照射された領域は、水の接触角が 10° 以下の状態となる。この状態は、先の塗布層 2 4 における疎水性表面の状態とちょうど逆の関係となるものである。すなわち、水は殆ど膜状にコート層 2 3 表面に広がることとなるが、印刷用インキはこの表面に付着することが不可能となる。
15

なお、酸化チタン光触媒が紫外線照射によって親水化する機構に関しては、すでに第 1 の実施形態において説明しているのでその説明は省くが、本発明においては、酸化チタン光触媒を含むコート層に少量の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含有させることにより、酸化チタン光触媒の親水化促進を図っている。
20

上記までの処理が終了したら、塗布層 2 4 あるいは親水化処理されたコート層 2 3 表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図 9 に示すような印刷用版材が作製されることになる。この図において、ハッチ
25

ングされた部分が上記親水化处理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分又は塗布層 2 4 が残存する部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部を示しており、一方の白地の部分、すなわち親水性部分又はコート層 2 3 表面部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部を示している。このように絵柄が浮かび上がる
5 ことにより、この印刷用版材は、親版としての作用を有することになる。

この後、通常の印刷工程を実行しこれを終了させる。そして、この印刷を終えた印刷用版材に対しては、再び上述したような化合物からなる
10 塗布層 2 4 の形成を行う。したがって、印刷用版材は、この塗布を終えた段階で再び「版作製時の初期状態」に復帰していることになる。つまり、このときコート層 2 3 表面上には、印刷用インキの付着が全面に付着可能な塗布層 2 4 が形成され疎水性を示していることとなり、この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな親版を作製することが可能
15 となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているものである。

以上説明したことを、まとめて示しているのが図 1 0 に示すグラフである。これは、横軸に時間、縦軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の水の接触角（すな
20 わち、疎水、親水状態）が時間と共にどのように遷移するかを示したものである。なお、この図は、酸化チタン光触媒単独では疎水性に係る性能が十分ではない（紫外線照射前の水の接触角が 50° 以上とならない）が、疎水性から親水性への変換が速やかに完了する能力を備えた酸化チタン光触媒を利用した場合について示したものである。

25 これによれば、まず、当初のコート層 2 3 表面においては、上記に述べたように、水の接触角が $20\sim 30^{\circ}$ であって疎水性能が十分でない。し

たがって、このままでは画線部として用いるには不十分であり、印刷用版材としてこれを利用することができない。ただし、この酸化チタン光触媒は、図に示すように、紫外線を照射すると速やかに親水性表面へと変換する能力を備えている。通常にあつては、この変換は10min程度かかるのが一般的であるが、この例においては1～2minでそれが完了していることがわかる。

次に、コート層23表面に化合物を塗布する、すなわち塗布層24を形成することによって、版材の疎水性は、図10中曲線Aを経て点Bに示すように十分な状態となる。すなわち、インキの付着が可能となって印刷の使用に供することが可能な状態となる。また、これがつまり「版作製時の初期状態」（図10中点B）である。なお、この「版作製時の初期状態」を現出するためには、上記したように実質的に化合物を塗布するのみでよいから、極めて短時間のうちにこれを完了できることは明らかである。

この後、紫外線照射を行い、前記化合物を分解すると共に、コート層23表面の少なくとも一部を親水性部分として変換する。なおこの場合において、疎水性から親水性への変換速度が大きい上記のような酸化チタン光触媒を用いていること、また、化合物の分解が先に述べたように酸化チタン光「触媒」の本来的な作用により速やかに完了すること、さらには Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を混入することにより紫外線照射時の親水化速度が向上したこと、の3つの作用によって、この酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換は、図10中曲線Cに示すように、1minで完了することが可能となっている。

上記処理が施された印刷用版材には印刷用インキが付着され、図10中直線Dに示すように、実際の印刷が行われることになる。以下、印刷

が終了すると、印刷用版材には、化合物の塗布、紫外線照射等の処理が上記同様に施されて再利用に供されることになる。

いま述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、上記によれば、疎水性を付与するにも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからないこととなっている。したがって、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に係る、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。まず、コート層 2 3 の形成までは第 1 の実施形態と同様に行い、そのコート層 2 3 表面に、東芝シリコーン製のオクタデシルトリメトキシシラン（商品名 TSL8185）をエタノールにて 3 wt% 濃度に希釈して 5 分間ゆっくり攪拌し、さらにこの溶液に対して蟻酸を 5000ppm 添加し再度 5 分間ゆっくり攪拌して疎水化処理液としたものを、ロールコーティングにより塗布した。そしてこれを 100℃で乾燥、塗布層を形成して、上記までに何度か説明した「版作製時の初期状態」を現出させた。

上記疎水化処理液（すなわち、オクタデシルトリメトキシシランと蟻酸のエタノール溶液）を塗布、乾燥した版材について、その版材表面のほぼ中央部を一辺が 2 cm の正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 40mW/cm² の紫外線を「1 分間」照射した後、マスキング部分と紫外線照射部分について直ちに協和界面化学製の CA-W 型接触角計を用いて水の接触角を測定したところ、接触角はマスキング部分と紫外線照射部分についてそれぞれ「82°」、「0～2°」となり、マスキング部分は画線部として十分な疎水性、紫外線照射部分は非画線部として十分な親水性を示した。

この版材をSAN PRINTING MACHINRS社製のSAN OFF-SET 220E DX型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度2500枚/時にて印刷を行った。その結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が2 cmの正方形の紅色画像を紙面上に印刷できた。

また、これに続いて、印刷を終了した上記印刷用版材に対して、インキ、湿し水を十分にふき取った後、上述したと同様な方法により疎水化处理液を塗布しこれを乾燥させ、さらに版材表面中央部に直径が2 cmの円形の黒いマスキングをして照度40mW/cm²の紫外線を1分間照射したものを試作した。これはすなわち、印刷用版材の再利用を図る際に実施される処理となる。これによっても、紫外線照射部分における水の接触角は0~2°となり、非画線部として十分な親水性を示すと共に、実際の印刷においてもマスキングした版材部分に相当する直径が2 cmの円形の紅色画像を紙面上に印刷することができた。

次に、カード印刷機に版を取り付けた状態で、版面上に付着したインキと湿し水をふき取り、ロールコーティングにより前記疎水化处理液を塗布した後、120℃の熱風で乾燥させて、版材表面を疎水化した。この疎水化处理した版のほぼ中央部を一辺が2 cmの正三角形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度40mW/cm²の紫外線を1分間照射した。この版材を上述したのと同様にして印刷をおこなったところ、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が2 cmの正三角形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

なお、上記印刷は、第1の実施の形態で説明した図11に示す印刷機10を用いて行った。すなわち、この印刷機10は、版胴11を中心と

して、その周囲にコーティング装置 1 2、ブランケット胴 1 3、版クリーニング装置 1 4、書き込み装置 1 5、インキングローラ 1 6、及び乾燥装置 1 7を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 1 1に巻き付けられて設置されている。

- 5 この印刷機 1 0において、上記したように印刷を終了した版を再利用に供する実際の工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 1 4を版胴 1 1に対して接した状態とし、版材の最外表面、すなわち版面上に付着したインキと湿し水をふき取る。その後、版クリーニング装置 1 4を版胴 1 1から離脱させ、コーティング装置 1 2を版胴 1 1に
10 接した状態とする。このことによって、前記疎水化处理液が版材上に塗布されていく。この後、コーティング装置 1 2を版胴 1 1から離脱させて乾燥装置 1 7を稼働させ、疎水化处理液の乾燥を行う。次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置 1 5の発する紫外線によってその疎水化された版材表面に画像を書き込む。以上の工程
15 が終了したら、インキングローラ 1 6、ブランケット胴 1 3を版胴 1 1に対して接する状態とする。そして、紙 1 8がブランケット胴 1 3に接するよう、かつ図 1 1に示す矢印の方向に流れていくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

- 以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン
20 光触媒のもつ性質、すなわち疎水性から親水性への変換性質を利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施すること
25 が可能であることから、印刷工程のデジタル化対応が成されており、その相応分の大幅な時間短縮、またコスト削減を図ることができる。

また、上でも触れたように、化合物からなる塗布層 2 4 を形成して、印刷用版材を再利用を図る本実施形態の場合においては、印刷工程全体の迅速化が図れることになる。このことには、当該化合物の分解が、酸化チタン光「触媒」の本来的な作用により促進されて速やかに完了する
5 事実が大きく寄与する。さらに、そもそも疎水性から親水性への変換速度が大きい酸化チタン光触媒を利用し、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上をイオン、酸化物、またはチタンとの複合酸化物の状態で含ませれば、なお一層の迅速化に大きく貢献することとなる。

10 さらに、印刷用版材の再利用を図る処理は、これを印刷機上で行うことが可能となっているから、印刷作業の迅速化を実現することができる。なお、上記の例では、塗布層 2 4 面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

なお、本実施形態においては、基材 2 1 とコート層 2 3 との間に中間層 2 2 を設けることとしていたが、本発明はこのことに限定されるもの
15 ではない。すなわち、中間層 2 3 は必ずしも設ける必要はない。なお、このように言えるのは、仮に中間層 2 3 を設けないとしても、上までの説明から明らかなように、本発明の主要な本質が損なわれることにならないからである。

20

第 3 の実施形態

以下では、第 3 の実施形態について、図を参照して説明する。なお、第 3 の実施形態において、前述した他の実施形態と同一の構成要素については、同じ参照符号を用いて、詳しい説明は省略する。

25 この第 3 の実施形態の印刷用版材の層構成は、第 1 の実施形態において図 1 に示した印刷用版材の層構成と同様となっている。

基材 1 表面上には、中間層 2 が形成されている。

中間層 2 上には、酸化チタン光触媒を含むコート層 3 が形成されている。第 1 の実施形態と異なり、この酸化チタン光触媒の表面あるいは光触媒相中には、酸化チタン光触媒の光に対する感度を向上させる目的で、
5 Fe²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Cr³⁺およびCu²⁺の代わりに、VI a 族あるいはIV b 族の金属または該金属の酸化物が含有されている。

デジタルデータをもとに直接画像書き込みしようとする場合、コストや装置の大きさなどの点で書き込み装置を実用レベルの装置とするためには、版材感度を0.005から2 joule/cm²にするのが好ましいが、酸化チタン光触媒単独でこの版材感度を達成することは容易ではない。そこで、
10 本発明者らは、該版材の感度を0.005から2 joule/cm²にするために、増感効果のある物質を添加することを検討し、VI a 族およびIV b 族の金属が増感効果発現に有効であるとの知見を得た。

このコート層 3 表面においては、版作製時の初期状態に疎水性を示し、
15 酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光、例えば紫外線を照射することによって親水性を示す部分を出現させることが可能である。この性質は、酸化チタン光触媒の備える性質に依るものである。

コート層 3 の他の成分は、第 1 の実施形態と同様である。

20 VI a 族およびIV b 族の金属または金属酸化物は、酸化チタン光触媒表面あるいは光触媒相中に含有されていればよいが、チタン光触媒表面に含有されているのが好ましい。例えば、酸化チタン光触媒表面に含有させる場合は、VI a 族またはIV b 族の金属を含む溶液を酸化チタン光触媒表面に添着させた後、加熱処理することで含有させることが出来る。

25 VI a 族の金属を含む溶液としては、例えば、タングステン酸 (H₂WO₄)、モリブデン酸 (H₂MoO₄)、クロム酸 (H₂CrO₄) をアンモニア水溶液に溶解し

た液が挙げられ、IV b 族の金属を含む溶液としては、例えば、硝酸錫 ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$) の水溶液、酢酸ゲルマニウム ($\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$) のアセトン溶液、硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) をアンモニウム水溶液に溶解した液などが挙げられるが、これらに限るものではない。

- 5 これら VI a 族、IV b 族の金属または金属酸化物の添加量としては、酸化チタン光触媒に対して重量%で 0.5 ~ 50 % 以下、好ましくは 1 ~ 30 % が良い。1 % 以下では添加効果が発現し難く、50 % 以上では酸化チタン本来の光触媒作用が低下する。

10 これらの金属または金属酸化物を酸化チタン光触媒と一体化させることにより酸化チタンの光触媒活性が高まることの理由は明らかではないが、これら金属または金属酸化物は光触媒の電荷分離効率を高める作用があると推定される。

この第 3 の実施形態の印刷用版材は、第 1 の実施形態の印刷用版材と同様の効果を奏する。

- 15 また、第 3 の実施形態の印刷用版材を用いる印刷工程及びその作用効果は、第 1 の実施形態と同様であるが、版の再生工程が次のように異なっている。

すなわち、まず、印刷終了後のコート層 3 表面に付着したインキ、湿し水、紙粉などを拭き取った後、分子中に有機疎水基を有する化合物を、
20 版材表面の少なくとも親水性部分と反応もしくは強く相互作用させ、親水部分を疎水化し、版材表面を全面疎水性の初期状態に再生させることが可能である。

上記疎水化処理に用いる化合物としては、版材表面の少なくとも親水性部分と反応もしくは強く相互作用し、親水性表面に疎水性を付与する
25 機能を有することはもちろん、それとともに紫外線照射下において酸化チタン光触媒の作用で容易に分解されるものが好ましい。

また、版材感度を向上させるために、酸化チタン光触媒にはVI a 族あるいはIV b 族の金属または金属酸化物を添加している関係で、酸化チタン光触媒 100 % の場合よりも酸化チタン光触媒の有機物を分解させる機能は、むしろ低下している。そのため、版材表面の親水部分を少量の化合物量で充分疎水化でき、かつ酸化チタン光触媒の作用により容易に分解・除去される化合物が特に好ましい。

さらに、印刷中は版材表面には湿し水がインキとともに供給され続けるため、画線部機能を維持するためには、湿し水に対する耐水性が十分でなければならない。このような条件を満たす化合物としては、脂肪酸デキストリンが好適である。

具体的には、脂肪酸デキストリンをトルエンなどの有機溶剤に溶解した溶液を、版材表面に必要量塗布した後、50～120℃に加熱処理して、版材表面を疎水化処理する。脂肪酸デキストリン溶液は、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティングなどの方法で版材表面に塗布すれば良い。このようにして疎水性に戻った版面上に、紫外線で再び非画線部を書き込むことにより、版の繰り返し使用が可能となる。

有機溶媒溶液中の脂肪酸デキストリン濃度は、疎水化する観点からは0.05重量%以上であれば良いが、疎水化して版を再生した後、次に画像書き込みの際に、短時間で酸化チタン光触媒作用により分解させるためには脂肪酸デキストリン濃度は5重量%以下で良く、さらに好ましくは1重量%以下で良い。このように少量の脂肪酸デキストリンで十分な疎水化ができ、その結果、再生後の画像書き込み時に、容易に脂肪酸デキストリンが分解して短時間で親水化できることが、本発明の疎水化処理の大きな特徴である。

以上説明したことを、まとめて示しているのが図12に示したグラフ

である。これは、横軸に時間（あるいは操作）、縦軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の接触角（すなわち、疎水、親水状態）が時間あるいは操作に伴ってどのように変化するかを示したものである。

- 5 これによれば、まず、当初のコート層 3 表面は水の接触角 80° 以上の高い疎水性を示し、これがつまり「版作製時の初期状態」（図 1 2 中の点 A）である。この後、紫外線を照射してコート層 3 表面の少なくとも一部を親水性の非画線部、紫外線未照射部分を疎水性の画線部として印刷用版を作製し、図 1 2 中の直線 C に示すように、印刷を実施すること
10 になる。

印刷が終了すると、コート層 3 表面の付着物、汚れなどをクリーニングした後、前記の脂肪酸デキストリン溶液で疎水化処理を施すことによりコート層 3 表面は再び疎水性（図 1 2 中の点 A'）、すなわち「版作製時の初期状態」に戻ることになり、この印刷用版材は再利用に供されることになる。
15

本発明においては、その内面において少なくとも一部が親水性を示し、残りが疎水性を示す版材表面を、全面均一に疎水化することによって、再び「版作製時の初期状態」に復帰させる工程を版の再生と言うこととする。

- 20 以上述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、UV 感度が高い酸化チタン光触媒を、少量の処理で版材表面を十分に疎水化でき、且つ酸化チタン光触媒の作用で容易に分解する脂肪酸デキストリンで酸化チタン表面を疎水化する
25 技術と組み合わせることで、疎水性を付与するにも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからな

いこととなっている。従って、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

本発明によれば、以上の印刷後の版面のクリーニング、疎水化処理による版再生、および紫外線による非画線部書き込みの一連の版再生工程を、版を印刷機に取り付けたまま、印刷機上で行うことができる。

さらに、デジタルデータをもとに光をオン／オフすることにより版材に直接描画することができる。この描画に必要な照射光量は、例えば、版材感度 $0.005 \sim 2 \text{ joule/cm}^2$ のAゼロサイズの版(864×1212mm)に30秒で画像書き込みを行うためには、照射光量1.7～700Wである。

10 初期状態の版材表面に上記の光量の光を照射し非画線部を書き込むことで印刷版を作製できることから、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。本発明においては光により画像を書き込む工程を以後は版作製と言うこととする。

15 本発明の印刷装置は、本発明による版材を装着した版胴と、デジタルデータに応じて直接版材に描画する書き込み装置と、印刷終了後にインキを版材表面から除去するクリーニング装置と、版材を疎水化して版を再生する再生装置を少なくとも備え、版作製および版再生に係わる工程を、印刷機上で行うことを特徴とするものである。これによれば、印刷装置を停止することなく、また印刷版の交換作業を挟むことなく、連続的な印刷作業の実施を行うことが可能となる。

なお、本発明の印刷装置における版胴が、本発明の版材表面と同様のコート層を表面に有する版胴であっても良いことは、言うまでもない。

また、版材を疎水化する再生装置としては、脂肪酸デキストリン溶液を版材表面に塗布する方式を採用した装置が好ましいが、塗布方法は図
25 13に例示した方法に限るものではない。疎水化処理終了後、次の印刷に用いる版作製工程を開始すればよい。

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に関わる、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。

まず、その面積が葉書サイズ、厚さが0.3 mmのアルミニウム製の基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーLAC PR-01を塗布、乾燥させた。乾燥後のプライマーの厚みは $0.8\mu\text{m}$ であった。なお、このプライマー層とは、図1における中間層2に対応している。その後、堺化学工業製の酸化チタン光触媒コーティング剤LAC TI-01を塗布し100℃で乾燥させて、厚み $0.4\mu\text{m}$ の酸化チタン光触媒を含むコート層を成膜した。次に、タングステン酸をアンモニア水に溶解した液（タングステン酸濃度0.5重量%）をロールコートした後、400℃で40分熱処理してコート層3を成膜した。成膜後の版材表面のタングステンWとチタンTiの比率は $W/Ti = \text{約}0.1$ であった。

この印刷用版材について、協和界面科学製のCA-W型接触角計を用いてコート層3表面の水の接触角を測定した結果、それは 88° となり、画線部として十分な疎水性を示し、版作製時の初期状態となっていることを確認した。

次に、版作製時の初期状態となっている印刷用版材のほぼ中央部を一辺が2 cmの正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしてない部分に照度 $12\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を20秒照射した後、紫外線照射部分について直ちにCA-W型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は 8° となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を(株)アルファ技研の卓上オフセット印刷機ニューエースプロに取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度3500枚/時にて印刷を行った。この結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版面部分に相当する一辺が2 cmの正方形の紅色画像が紙面上に印

刷できた。

次に印刷用版材の再生に係わる実施例を説明する。まず、脂肪酸デキストリン（千葉製粉(株)製)0.2gをトルエン（片山化学工業(株)製）99.8gに溶解し、処理液A（脂肪酸デキストリン濃度0.2重量%）とした。

- 5 印刷終了後、版面上に付着したインキ、湿し水、紙粉などをきれいに拭き取った印刷用版材に処理液Aを塗布し、100℃で5分乾燥した。その後、直ちにCA-W型接触角計で版面全体について数箇所の水の接触角を測定したところ、接触角は113°で画線部として十分な疎水性を示し、該印刷用版材が版作製時の初期状態となっていることを確認した。

- 10 次に、版作製時の初期状態となっている印刷用版材のほぼ中央部を直径が2cmの円形の黒い紙でマスキングし、マスキングしてない部分に照度12mW/cm²の紫外線を20秒照射した後、紫外線照射部分について直ちにCA-W型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は6°となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を(株)アルファ
- 15 ー技研の卓上オフセット印刷機ニューエースプロに取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度3500枚/時にて印刷を行った。この結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版面部分に相当する直径が2cmの円形の紅色画像が紙面上に印刷
- 20 できた。この円形画像を5000枚印刷したが、5000枚目も初期と同等の明瞭な円形が印刷でき、疎水化処理によって形成した画線部が十分な耐水性（耐刷性）を有することが確認できた。

- なお、上記の印刷および版再生を印刷機上で行うためには、図13に示すような印刷機30（印刷装置）を用いるのが好ましい。すなわち、
- 25 この印刷機30は、版胴31を中心として、その周囲に版クリーニング装置32（クリーニング装置）、疎水化処理装置33（再生装置）、書

き込み装置 3 4、乾燥装置 3 5、インキングローラ 3 6、湿し水供給装置 3 7 およびブランケット胴 3 8 を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 3 1 に巻き付けられて設置されている。

この印刷機 3 0 において、上記したように印刷を終了した版の再生工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 3 2 を版胴 3 1 に対して接した状態とし、版面上に付着したインキ、湿し水、紙粉などをきれいに拭き取る。その後、版クリーニング装置 3 2 を版胴 3 1 から脱離させ、疎水化处理装置 3 3 を版胴 3 1 に接触させて脂肪酸デキストリン溶液を版胴 3 1 に塗布した後、乾燥装置 3 5 で版胴 3 1 表面を加熱乾燥させる。これによって、印刷用版材表面は上記のように疎水化处理が行われ、版作製時の初期状態に再生されていく。この後、疎水化处理装置 3 3 を版胴 3 1 から脱離させ、次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置 3 4 の発する紫外線によってその再生されたコート層 3 表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ 3 6、湿し水供給装置 3 7、ブランケット胴 3 8 を版胴 3 1 に対して接する状態とする。そして、紙 3 9 がブランケット胴 3 8 に接するように、かつ図 1 3 に示す矢印の方向に搬送していくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、バンドギャップエネルギーより高いエネルギーのもつ波長を酸化チタン光触媒に照射した際、疎水性から親水性へ変換するのに必要なエネルギーを少なくする技術と、本発明者らが見出した少しの処理量で版材表面を疎水化するとともに、酸化チタン光触媒の有機物分解作用によって速やかに分解する化合物で使用後の版材を再生する技術を組み合わせて利用することにより、その速やかな再生工程を可能とし、さらに使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材および版

作製に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係わるデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応がなされており、その相応分の大幅な時間短縮、またはコスト削減を図ることができる。

さらに、印刷用版材の再変換と、コート層 3 の再生を印刷機上で行うことが可能であるから、印刷作業の迅速化を実現することもできる。なお、上記の例では、コート層 3 表面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

10

第 4 の実施形態

以下では、本発明の第 4 の実施形態について、図を参照して説明する。なお、第 4 の実施形態において、前述した他の実施形態と同一の構成要素については、同じ参照符号を用いて、詳しい説明は省略する。

15 第 4 の実施形態の印刷用版材は、第 1 の実施形態および第 3 の実施の形態の印刷用版材と同様の構成を有し、同様の作用及び効果を奏するが、版の再生工程が次のように異なっている。

すなわち、まず、印刷終了後のコート層 3 表面に付着したインキ、湿し水、紙粉などを拭き取った後、分子中に有機疎水基を有する化合物を、
20 版材表面の少なくとも親水性部分と反応もしくは強く相互作用させ、親水部分を疎水化し、版材表面を全面疎水性の初期状態に再生させることが可能である。

上記化合物としては、版材表面の少なくとも親水性部分と反応もしくは強く相互作用し親水性表面に疎水性を付与する作用を有することはもちろん、それとともに紫外線照射下において酸化チタン光触媒の作用で
25 容易に分解されるものが好ましい。

具体的には有機チタン化合物、有機シラン化合物が好ましい。これら化合物は、酸化チタン光触媒表面に存在する水酸基と反応して表面に固定化されるため、原理的に酸化チタン表面に単分子層的な疎水基層を形成する。反応のスキームを図 14 に示す。この単分子層的な疎水基層で酸化チタン表面の疎水化、すなわち版材の再生を行うことができることが本実施形態の再生方法の特徴である。

本実施形態によれば、版再生後、再び紫外線により版面に非画線部を書き込んで版に潜像を形成する場合、この単分子層的な疎水基層は酸化チタン光触媒により素早く分解・除去されるため、版材への画像書き込みに要する時間短縮、光のエネルギー低減に有効である。さらに、この単分子層的な疎水基層は、酸化チタン表面と化学反応しているため、疎水性の油脂などを塗布した場合に比べて、耐刷性が極めて高いという利点を有する。さらにまた、単分子層的な疎水基層で酸化チタン表面を疎水化するため、再生に係わる手順が容易で、かつ再生に要する資材の使用量が少ない、すなわち再生コストが安価という利点がある。

このような、有機チタン化合物、有機シラン化合物を以下に示す。

- ①テトライソプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラステアロキシチタンなどのアルコキシチタン；
- ②トリ- n -ブトキシチタンステアレート、イソプロポキシチタントリステアレートなどのチタンアシレート；
- ③ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクトチタンなどのチタンキレート；
- ④トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシ

シランなどのアルコキシシラン；

⑤トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどのクロロシラン；

5 ⑥ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤；

10 ⑦パーフロロアルキルトリメトキシシランなどのフロロアルキルシラン；

などがあるが、これらに限るものではない。さらに、これらの化合物は必要に応じて溶剤などで希釈して使用して良いことは言うまでもない。

これらの有機チタン化合物または有機シラン化合物あるいは該化合物
15 の溶液を、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティングなどの方法で版材表面に塗布した後、常温または加熱状態で乾燥すれば良い。このようにして疎水性に戻った版面上に、紫外線で再び非画線部を書き込むことにより、版の繰り返し使用が可能となる。

20 以上説明したことを、まとめて示しているのが図12に示したグラフである。これは、横軸に時間（あるいは操作）、縦軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の接触角（すなわち、疎水、親水状態）が時間あるいは操作に伴ってどのように変化するかを示したものである。

25 これによれば、まず、当初のコート層3表面は水の接触角80°以上の高い疎水性を示し、これがつまり「版作製時の初期状態」（図12中の

点 A) である。この後、紫外線を照射してコート層 3 表面の少なくとも一部を親水性の非画線部、紫外線未照射部分を疎水性の画線部として印刷用版を作製し、図 1 2 中の直線 C に示すように、印刷を実施することになる。

5 印刷が終了すると、コート層 3 表面の付着物、汚れなどをクリーニングした後、前記の分子中に有機疎水機を有する化合物で疎水化処理を施すことによりコート層 3 表面は再び疎水性（図 1 2 中の点 A' ）、すなわち「版作製時の初期状態」に戻ることになり、この印刷用版材は再利用に供されることになる。

10 以上述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、UV 感度が高い酸化チタン光触媒を、酸化チタン光触媒の作用で容易に分解する有機疎水基の単分子層で酸化チタン表面を疎水化する技術と組み合わせることで、疎水性を付与する
15 にも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからないこととなっている。従って、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

本発明によれば、以上の印刷後の版面のクリーニング、疎水化処理による版再生、および紫外線による非画線部書き込みの一連の版再生工程
20 を、版を印刷機に取り付けたまま、印刷機上で行うことができる。

さらにデジタルデータをもとに光をオン／オフすることにより版材に直接描画することができる。この描画に必要な照射光量は、例えば版材感度 $0.005 \sim 2 \text{ joule/cm}^2$ の A ゼロサイズの版（ $864 \times 1212 \text{ mm}$ ）に 30 秒で画像書き込みを行うためには、照射光量 $1.7 \sim 700 \text{ W}$ である。

25 初期状態の版材表面に上記の光量の光を照射し非画線部を書き込むことで印刷版を作製できることから、印刷工程のデジタル化に対応するこ

とが可能なものといえる。

また、本実施形態で使用される印刷装置は、第3の実施形態で使
用した印刷装置と同様の構成を有し、同様の作用及び効果を奏する。

以下では、印刷用版材および印刷システムにかかわる、本願発明者ら
5 が確認したより具体的な実施例について説明する。

まず、その面積が葉書サイズ、厚さが0.3 mmのアルミニウム製の
基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーLAC PR-01を塗布、乾
燥させた。乾燥後のプライマーの厚みは $0.8\mu\text{m}$ であった。なお、このプ
ライマー層とは、図1における中間層2に対応している。その後、堺化
10 学工業製の酸化チタン光触媒コーティング剤LAC TI-01を塗布し10
0℃で乾燥させて、厚み $0.4\mu\text{m}$ の酸化チタン光触媒を含むコート層を成
膜した。次に、タングステン酸をアンモニア水に溶解した液（タングス
テン酸濃度0.5重量%）をロールコートした後、400℃で40分熱処理し
てコート層3を成膜した。成膜後の版材表面のタングステンWとチタン
15 Tiの比率は $W/Ti = \text{約} 0.1$ であった。

この印刷用版材について、協和界面科学製のCA-W型接触角計を用
いてコート層3表面の水の接触角を測定した結果、それは 94° となり、
画線部として十分な疎水性を示し、版作製時の初期状態となっているこ
とを確認した。

20 次に、版作製時の初期状態となっている印刷用版材のほぼ中央部を一
辺が2 cmの正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしてない部分
に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を20秒照射した後、紫外線照射部分について直
ちにCA-W型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は 7°
となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を(株)アルフ
25 ァー技研の卓上オフセット印刷機ニューエースプロに取り付け、東洋イ
ンキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶

液を用いて、アイベスト紙に印刷速度3500枚/時にて印刷を行った。この結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版面部分に相当する一辺が2 cmの正方形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

- 5 次に印刷用版材の再生に係わる実施例を説明する。まず、テトラ－n－ブトキシチタン(日本曹達(株))2 gをアイソパーL(エクソン化学製)98 gに溶解した(処理液B)。印刷終了後、版面上に付着したインキ、湿し水、紙粉などをきれいに拭き取った印刷用版材に処理液Bを塗布し、60℃で5分乾燥した。その後、直ちにCA－W型接触角計で版面
- 10 全体について数箇所の水の接触角を測定したところ、接触角は102°で画線部として十分な疎水性を示し、該印刷用版材が版作製時の初期状態となっていることを確認した。

- 次に、版作製時の初期状態となっている印刷用版材のほぼ中央部を直径が2 cmの円形の黒い紙でマスキングし、マスキングしてない部分に
- 15 照度40mW/cm²の紫外線を20秒照射した後、紫外線照射部分について直ちにCA－W型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は5°となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を(株)アルファ一技研の卓上オフセット印刷機ニューエースプロに取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液
- 20 を用いて、アイベスト紙に印刷速度3500枚/時にて印刷を行った。この結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版面部分に相当する直径が2 cmの円形の紅色画像が紙面上に印刷できた。この円形画像を5000枚印刷したが、5000枚目も初期と同等の明瞭な円形が印刷でき、疎水化処理によって形成した画線部が十分
- 25 な耐刷性を有することが確認できた。

なお、上記の印刷および版再生を印刷機上で行うためには、図13に

示すような印刷システム 30 を用いるのが好ましい。

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン光触媒のもつ公知の性質、すなわちバンドギャップエネルギーより高いエネルギーのもつ波長を照射することにより疎水性から親水性へ変換する性質と、本発明者らが見出した親水性から疎水性へ変換する技術を組み合わせ
5 わせて利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係わるデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって
10 直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応がなされており、その相応分の大幅な時間短縮、またはコスト削減を図ることができる。

さらに、印刷用版材の再変換と、コート層 3 の再生を印刷機上で行うことが可能であるから、印刷作業の迅速化を実現することもできる。なお、上記の例では、コート層 3 表面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

第 5 の実施形態

以下では、本発明の第 5 の実施形態について、図を参照して説明する。
20 なお、第 5 の実施形態において、前述した他の実施形態と同一の構成要素については、同じ参照符号を用いて、詳しい説明は省略する。

第 5 の実施形態の印刷用版材は、第 1 の実施形態の印刷用版材と同様の構成を有し、同様の作用及び効果を奏するが、版の再生工程が次のように異なっている。

25 すなわち、この第 5 の実施形態の版の再生工程では、まず、印刷終了後のコート層 3 表面に付着したインキ、湿し水、紙粉等を拭き取った後、

コート層 3 表面を電解質水溶液に浸して基材 1 に電圧を印加する。このとき、電圧印加と同時にコート層 3 表面に紫外線を照射する。このような電気化学処理を実施することによって、コート層 3 表面の全体が疎水性を示すこととなり、再び「版作製時の初期状態」に復帰することになる。この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな版を作製することが可能となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているのである。

なお、前述のように、本来、準安定状態である親水性表面は安定状態の疎水性表面に徐々に移行しようとするが、本発明による上記したような電気化学処理によれば、 Ti^{3+} が酸化されて Ti^{4+} に変換される反応が加速されるために、疎水化の時間が著しく短縮されるものと推定される。

以上説明したことを、まとめて示しているのが図 15 に示したグラフである。これは、横軸に時間（あるいは操作）、縦軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の接触角（すなわち、疎水、親水状態）が時間あるいは操作に伴ってどのように変化するかを示したものである。

これによれば、まず、当初のコート層 3 表面は水の接触角が 80° 以上の高い疎水性を示し、これがつまり「版作製時の初期状態」（図 15 中の点 A）である。この後、紫外線を照射してコート層 3 表面の少なくとも一部を親水性の非画線部、紫外線未照射部分を疎水性の画線部として印刷用版を作製し、図 15 中の直線 C に示すように印刷を実施することになる。印刷が終了すると、コート層 3 表面の付着物、汚れなどをクリーニングした後、上述した電気化学処理によりコート層 3 表面は再び疎水性（図 15 中の点 A'）、すなわち「版作製時の初期状態」に戻るこ

とになり、この印刷用版材は再利用に供されることになる。

いま述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、上記によれば、疎水性を付与するにも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからないこととなっている。したがって、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に関わる、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。

10 まず、その面積が葉書サイズ、厚さが0.3mmのアルミニウム製の基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーL A C PR-01を塗布、乾燥させた。乾燥後のプライマーの厚みは0.8 μ mであった。なお、このプライマー層とは、図1にける中間層2に対応している。その後、堺化学工業製の酸化チタン光触媒コーティング剤L A C TI-01を塗布し100℃で
15 乾燥させて、厚み0.7 μ mの酸化チタン光触媒を含むコート層3を成膜した。この印刷用版剤について、協和界面化学製のC A-W型接触角計を用いてコート層3表面の水の接触角を測定した結果、それは84° となり、画線部として十分な疎水性を示し、版作製時の初期状態となっていることを確認した。

20 次に、版作製時の初期状態となっている印刷用版剤のほぼ中央部を一边が2 cmの正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度40mW/cm²の紫外線を1分間照射した後、紫外線照射部分について直ちにC A-W型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は
6° となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材をSAN PR
25 INTING MACHINES社のSAN OFF-SET 220E DX型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキHYBECO B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフエロ

ー 1 % 溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度 2500 枚/時にて印刷を行った。この結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版面部分に相当する一辺が 2 cm の正方形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

- 5 次に印刷用版材の再生に係る実施例を説明する。まず、版面上に付着したインキ、湿し水、紙粉等をきれいに拭き取った印刷用版材を、Na₂SO₄の水溶液（濃度 0.1M）に浸した。そして版の基材にリード線を接続して該印刷用版材に +0.5 V の電圧を印加しながら、照度 40mW/cm² の紫外線を 5 分間照射した。その後、直ちに CA-W 型接触角計で版面全体について数カ所の水の接触角を測定したところ、接触角は 80 ~ 82° で
- 10 画線部として十分な疎水性を示し、該印刷用版材が版作製時の初期状態となっていることを確認した。

- なお、上記印刷は、図 16 に示したような印刷機 50 を用いて行った。すなわち、この印刷機 50（印刷装置）は、版胴 51 を中心として、その
- 15 の周囲に版クリーニング装置 52（クリーニング装置）、電気化学処理装置 53（再生装置）、書き込み装置 55、インキングローラ 56、及びブランケット胴 58 を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 51 に巻き付けられて設置されている。

- この印刷機 50 において、上記のように印刷を終了した版の再生工程
- 20 は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 52 を版胴 51 に対して接した状態とし、版面上に付着したインキ、湿し水、紙粉などをきれいに拭き取る。その後、版クリーニング装置 52 を版胴 51 から離脱させ、透明電極 531 と版胴 51 の隙間が 100 ~ 200 μm 程度となるまで電気化学処理装置 53 を版胴 51 に近接させる。これによって印刷用
- 25 版材表面は上記のように疎水化処理が行われ、版作製時の初期状態に再生されていく。この際、版胴 51 上の印刷用版材表面には、電解質溶液

(上述した実施例においてNa₂SO₄水溶液) 532が、電解質溶液供給ノズル533を介して供給される。なお、透明電極531と版胴51には電源534が接続されている。

この後、電気化学処理装置53を版胴51から離脱させ、次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置55の発する紫外線によってその再生されたコート層3表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ56、ブランケット胴58を版胴51に対して接する状態とする。そして、紙59がブランケット胴58に接するように、かつ図16に示す矢印の方向に搬送していくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン触媒のもつ公知の性質、すなわちバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより疎水性から親水性へ変換する性質と、本願発明者らが見出した電気化学処理により親水性から疎水性へ変換する性質を組み合わせる利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に係るコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光(紫外線)によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応がなされており、その相応分の大幅な時間短縮、又はコスト削減を図ることができる。

さらに、印刷用版材の再変換と、コート層3表面の再生を印刷機上で行うことが可能であるから、印刷作業の迅速化を実現することもできる。なお、上記の例では、コート層3表面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の印刷用版材は、基材の表面に酸化チタン光触媒を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することにより、その表面において、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光（紫外線）を照射することにより、疎水性から親水性への変換を行うことが可能となっている。したがって、これは、疎水性部分を画線部、親水性部分を非画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となるものである。そして、チタン以外の金属を混入させることにより、紫外線照射下における親水化速度を向上させることができ、版への画像書き込み時間を短縮することもできる。なお、このとき基材とコート層との間に、中間層を設けることにより両者の付着強度を十分とすることができる。

請 求 の 範 囲

1. 基材の表面に酸化チタン光触媒とチタン以外の金属とを含むコート層が、直接又は中間層を介して形成されていることを特徴とする印刷
5 用版材。

2. 前記チタン以外の金属が、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上であることを特徴とする請求項1記載の印刷用版材。

10

3. 前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上が酸化物として含まれることを特徴とする請求項2記載の印刷用版材。

15

4. 前記酸化物がチタンとの複合酸化物である請求項3記載の印刷用版材。

5. 前記チタン以外の金属が、VIa族あるいはIVb族の金属または該金属の酸化物であることを特徴とする請求項1記載の印刷用版材。

20

6. 前記VIa族の金属が、W、MoおよびCrのいずれかであることを特徴とする請求項5記載の印刷用版材。

7. 前記IVb族の金属が、Ge、SnおよびPbのいずれかであることを特徴とする請求項5記載の印刷用版材。

25

8. 前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の印刷用版材。

5 9. 前記コート層表面は、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の印刷用版材。

10 10. 前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の印刷用版材。

15

11. 前記親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする請求項10記載の印刷用版材。

12. コート層表面を疎水性から親水性に変換するときに必要なエネルギーが、 $0.005 \sim 2 \text{ joule/cm}^2$ であり、デジタルデータをもとに版材に直接描画が可能であることを特徴とする請求項10または請求項11記載の印刷用版材。

13. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、エネルギー束を照射することにより、当該表面を、水の接触角が
25 少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とす

る請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

1 4. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層
表面に、化成処理を施すことにより、当該表面を、水の接触角が少なく
5 とも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求
項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

1 5. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層
表面に、エネルギー束の照射及び化成処理を複合して施すことにより、当
10 該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再
変換することを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の印刷
用版材。

1 6. 前記コート層は、その表面の少なくとも一部が酸化チタン光触
15 媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射す
ることにより親水性表面に変換された部分と前記光が照射されない疎水
性の部分とを形成するものであって、

光照射及び電気化学処理を施したコート層表面は疎水性を示す請求項
1 記載の印刷用版材。

20

1 7. 前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触
角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すことを特徴とする請求項 1 6 記
載の印刷用版材。

25 1 8. 前記コート層表面は、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギ
ャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、

水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換されることを特徴とする請求項 1 6 記載の印刷用版材。

1 9. 前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下を示す親水性表面に変換されることを特徴とする請求項 1 6 記載の印刷用版材。

10 2 0. 前記親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする請求項 1 9 記載の印刷用版材。

2 1. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、光照射及び電気化学的処理により当該表面を水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項 1 6 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

2 2. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面をクリーニングし、前記酸化チタン光触媒を含むコート層を再生することにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項 1 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

2 3. 前記クリーニングが研磨クリーニングである請求項 2 2 に記載の印刷用版材。

24. 前記コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層を備えている請求項1記載の印刷用版材。

5 25. 前記チタン以外の金属が Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上であることを特徴とする請求項24記載の印刷用版材。

10 26. 前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上が酸化物として含まれることを特徴とする請求項25記載の印刷用版材。

27. 前記酸化物がチタンとの複合酸化物である請求項27記載の印刷用版材。

15

28. 前記チタン以外の金属が、VIa族あるいはIVb族の金属または該金属の酸化物であることを特徴とする請求項24記載の印刷用版材。

20 29. 前記VIa族の金属が、W、MoおよびCrのいずれかであることを特徴とする請求項28記載の印刷用版材。

30. 前記IVb族の金属が、Ge、SnおよびPbのいずれかであることを特徴とする請求項28記載の印刷用版材。

25 31. 前記塗布層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すことを特徴とする請求項24～3

0 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

3 2. 前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が 10° 以下となる
5 親水性表面に変換することを特徴とする請求項 2 4 ~ 3 0 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

3 3. 前記塗布層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すとともに、前記塗布層表面に前記
10 光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換することを特徴とする請求項 2 4 ~ 3 0 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

3 4. 前記親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用
15 することを特徴とする請求項 3 3 記載の印刷用版材。

3 5. その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、分子中に有機疎水基を有する化合物を反応もしくは強く相互作用させることにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の
20 疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項 1 ないし 1 2 のいずれか一項に記載の印刷用版材。

3 6. 前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射下で酸化チ
25 タン光触媒作用により分解することを特徴とする請求項 3 5 記載の印刷用版材。

37. 前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、脂肪酸デキストリンであることを特徴とする請求項35または請求項36記載の印刷用版材。

5

38. 前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、有機チタン化合物であることを特徴とする請求項35または請求項36記載の印刷用版材。

10

39. 前記分子中に有機疎水基を有する化合物が、有機シラン化合物であることを特徴とする請求項35または請求項36記載の印刷用版材。

15

40. 酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を照射することにより、光が照射されない疎水性の部分と光が照射され親水性表面に変換された部分とからなる潜像を形成する版作製工程と、印刷終了後にインキを版材表面から除去した後、次いで少なくとも版材表面の親水性部分に、分子中に有機疎水基を有する化合物を反応もしくは強く相互作用させることにより、その印刷用版材を再生する工程とを繰り返すことで、繰り返し使用できることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか一項に記載の印刷用版材。

20

41. 酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ光を含む光源を有し、デジタルデータをもとに版材に直接描画する書き込み装置により、画像書き込みが可能であることを特徴とする請求項1ないし40のいずれか一項に記載の印刷用版材。

25

42. 請求項1または16記載の印刷用版材にあつて、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

5 4 3. 請求項 1 に記載の印刷用版材にあって、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後エネルギー束を照射することにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

10

4 4. 請求項 1 に記載の印刷用版材にあって、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後化成処理を施すことにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材

15

4 5. 請求項 1 に記載の印刷用版材にあって、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後エネルギー束の照射及び化成処理を複合して施すことにより酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

20

4 6. 前記請求項 1 6 記載の印刷用版材にあって、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後光照射及び電気化学的処理により酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷

25

用版材の再生方法。

47. 前記コート層表面をクリーニングする工程及び前記コート層を再生する工程を印刷機上で行うことを特徴とする請求項42～46のいずれか一項に記載の印刷用版材の再生方法。

48. 請求項24に記載の印刷用版材にあって、
印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が 50° 以上となる疎水性表面を現出させる工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

49. 前記最外表面をクリーニングする工程と前記塗布層を再形成する工程とを、印刷機上で行うことを特徴とする請求項48に記載の印刷用版材の再生方法。

50. 請求項1または16に記載の印刷用版材のコート層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射する印刷版作製工程と、前記コート層表面をクリーニングする工程と、前記コート層を再生する工程を印刷機上で行うことを特徴とする、印刷用版材の作製及び再生方法。

51. 請求項24に記載の印刷用版材の塗布層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射し、この光の照射された領域に前記コート層表面を現出させる印刷版作製工程と、前記現出したコート層表面を含む最外表面をクリーニング

する工程と、塗布層を再形成する工程とを印刷機上で行うことを特徴とする、印刷用版材の作製及び再生方法。

1/12

図 1

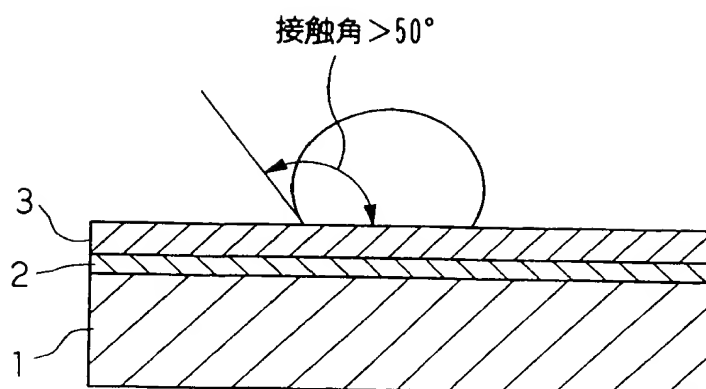
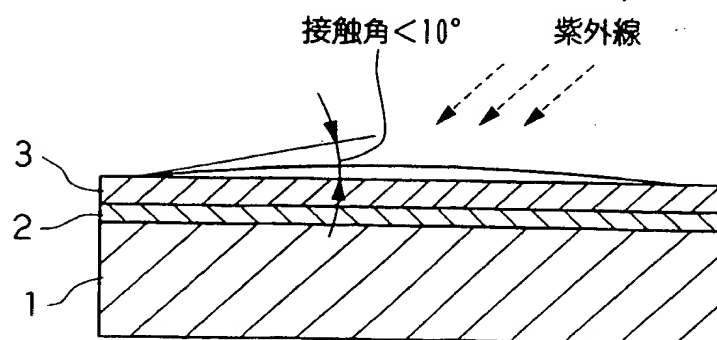


図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/12

図 3

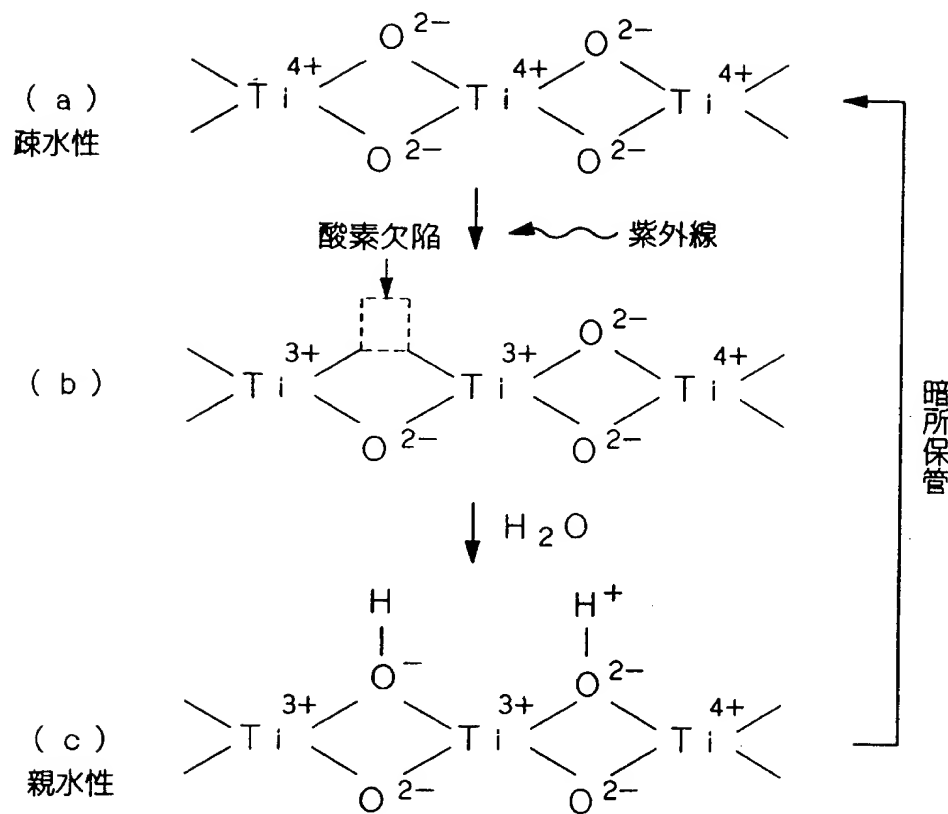
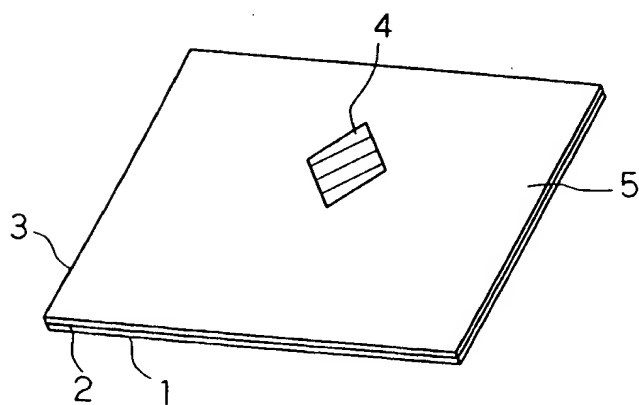


図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/12

図 5

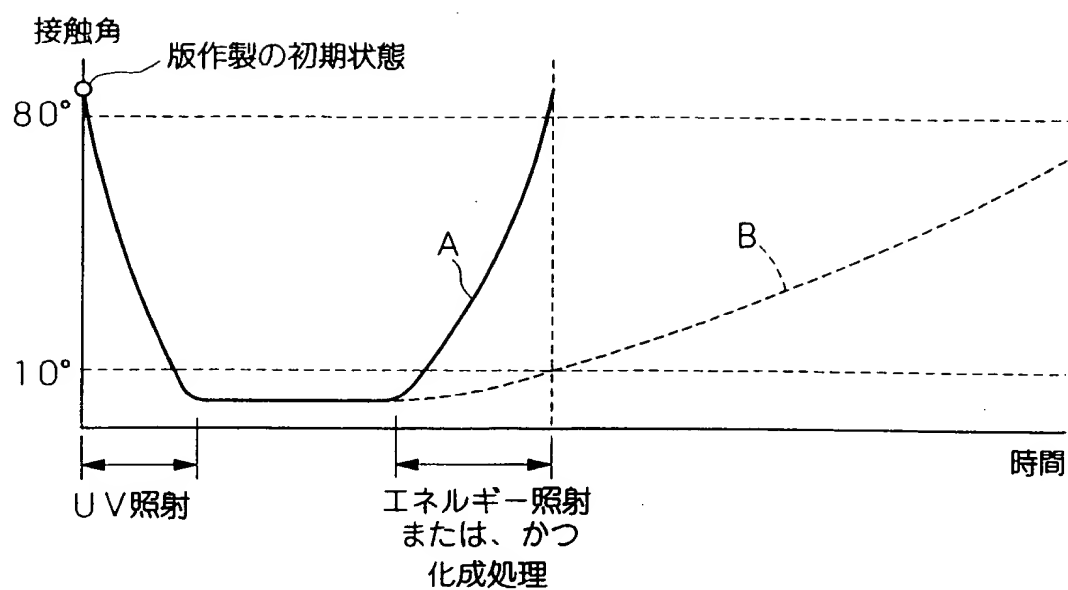
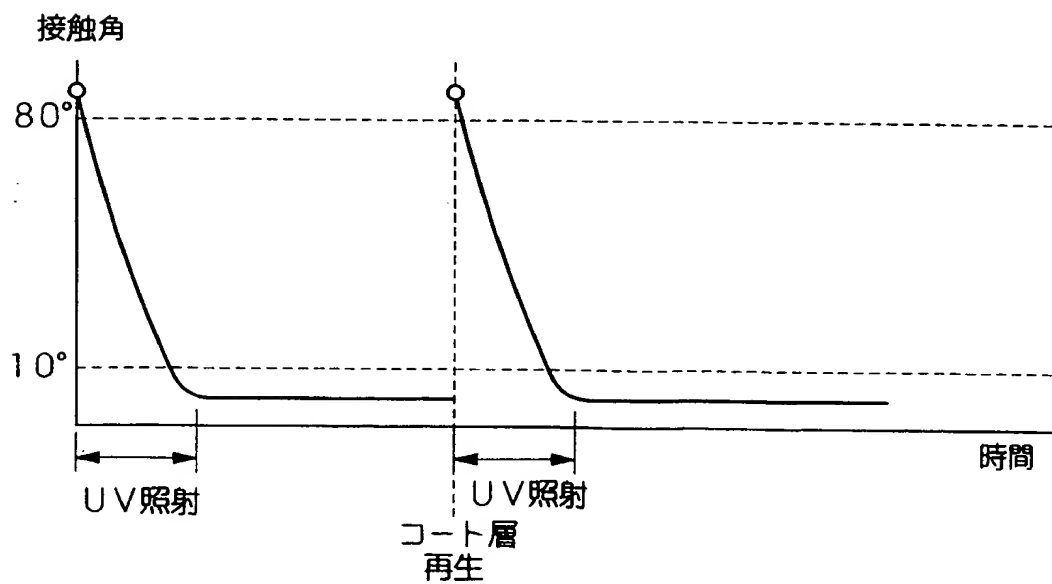


図 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/12

図 7

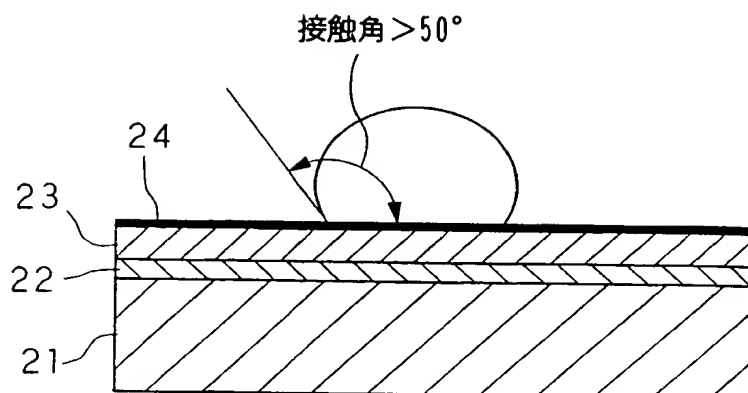
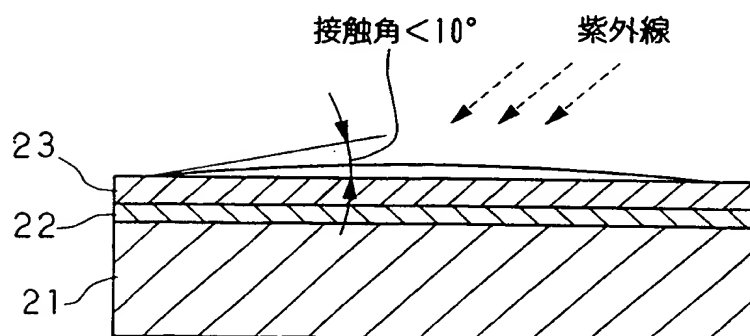


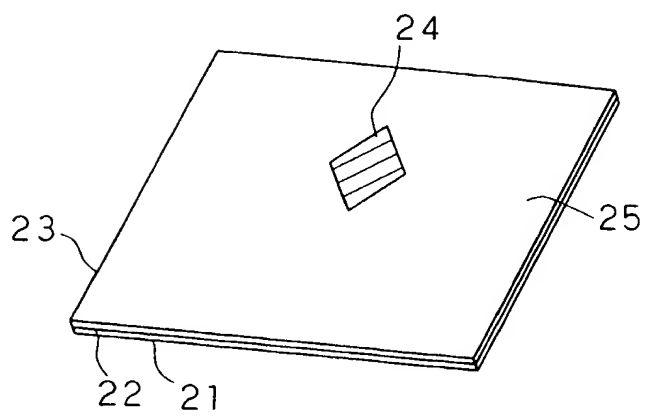
図 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

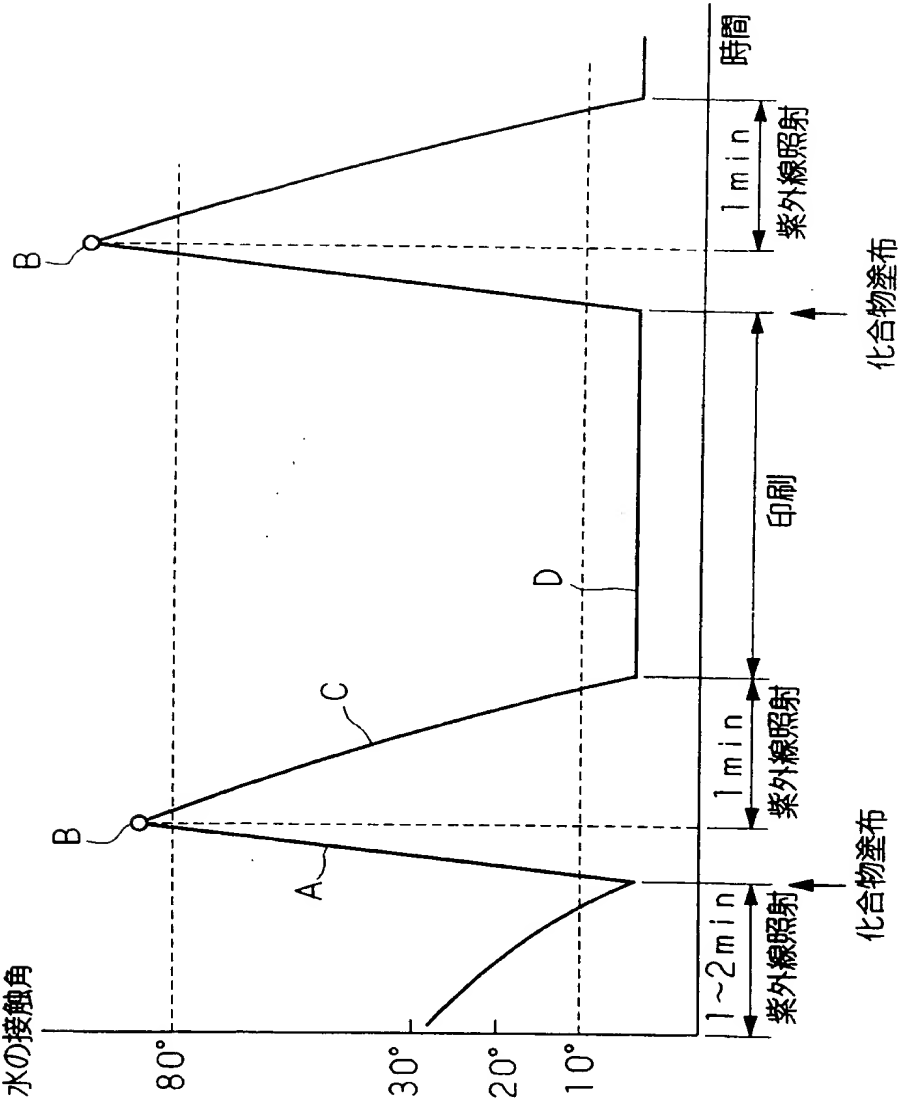
5/12

図 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

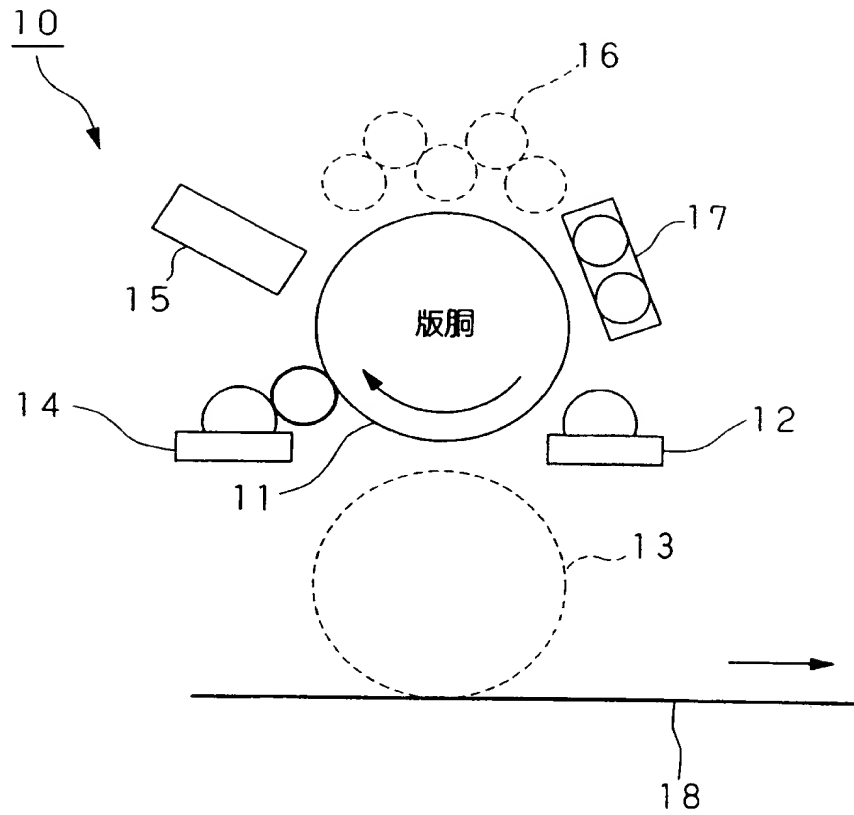
図 10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

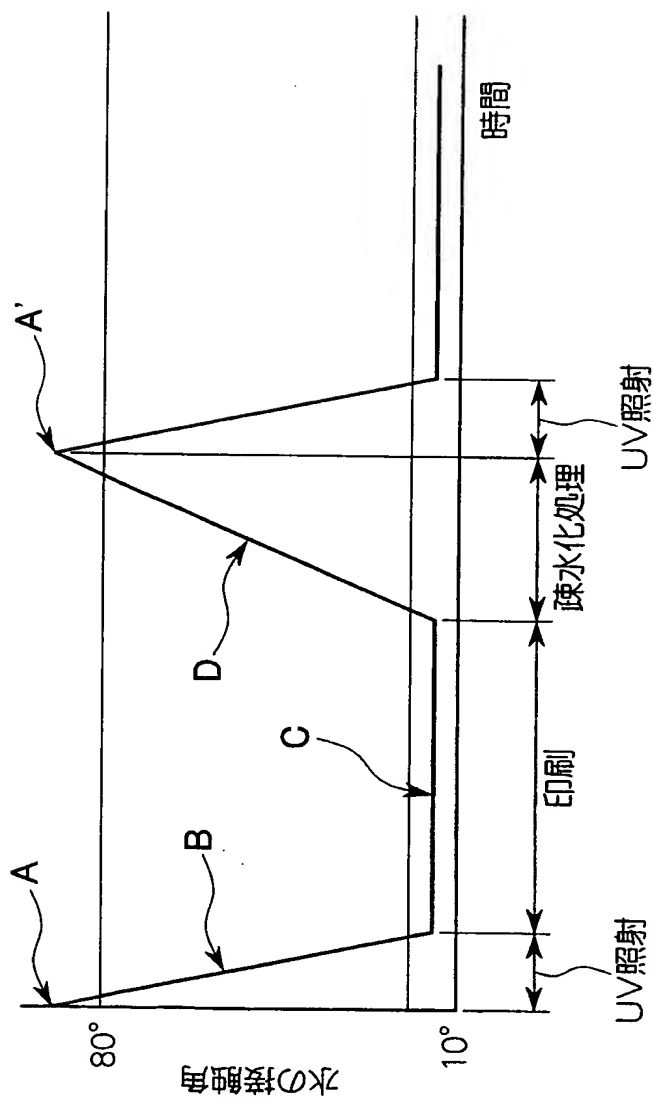
7/12

図 11



THIS PAGE BLANK (USPTO)

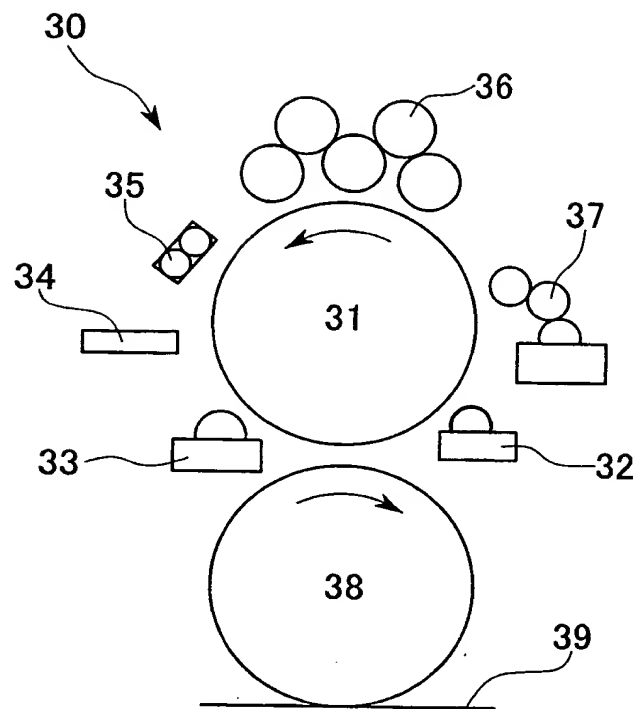
図 12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/12

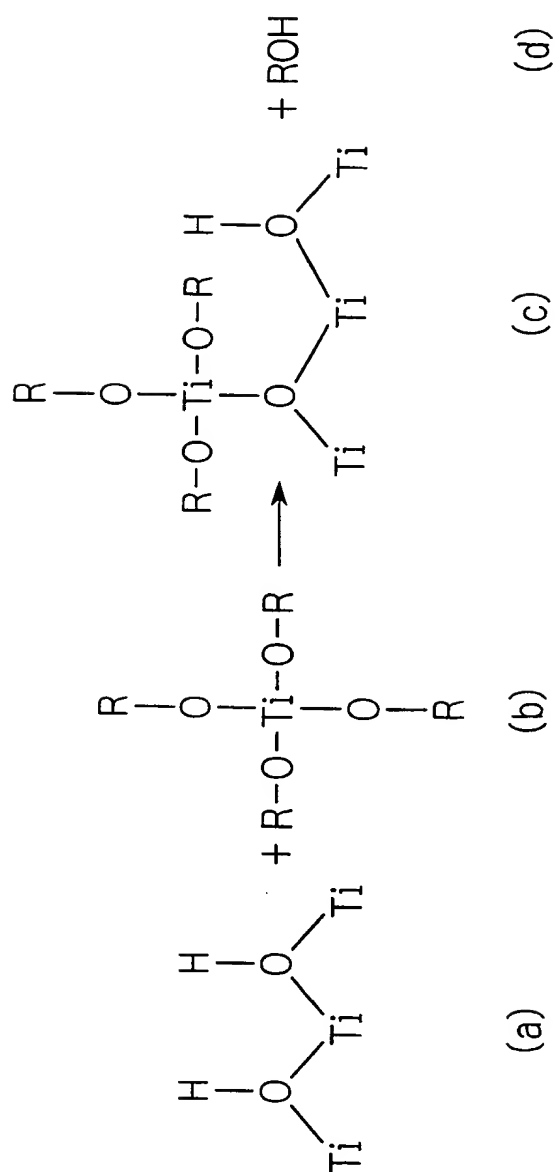
図 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/12

図 14

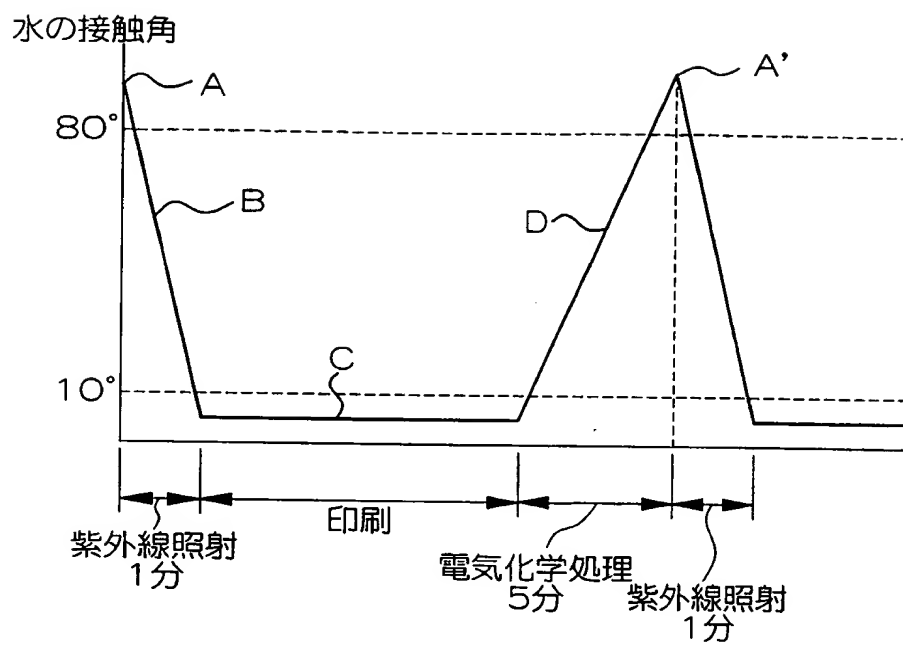


- (a) : 酸化チタン表面 (親水性)
 (b) : 有機チタン化合物
 (c) : 有機疎水基形成による酸化チタン表面の疎水化
 (d) : 副生成物

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11/12

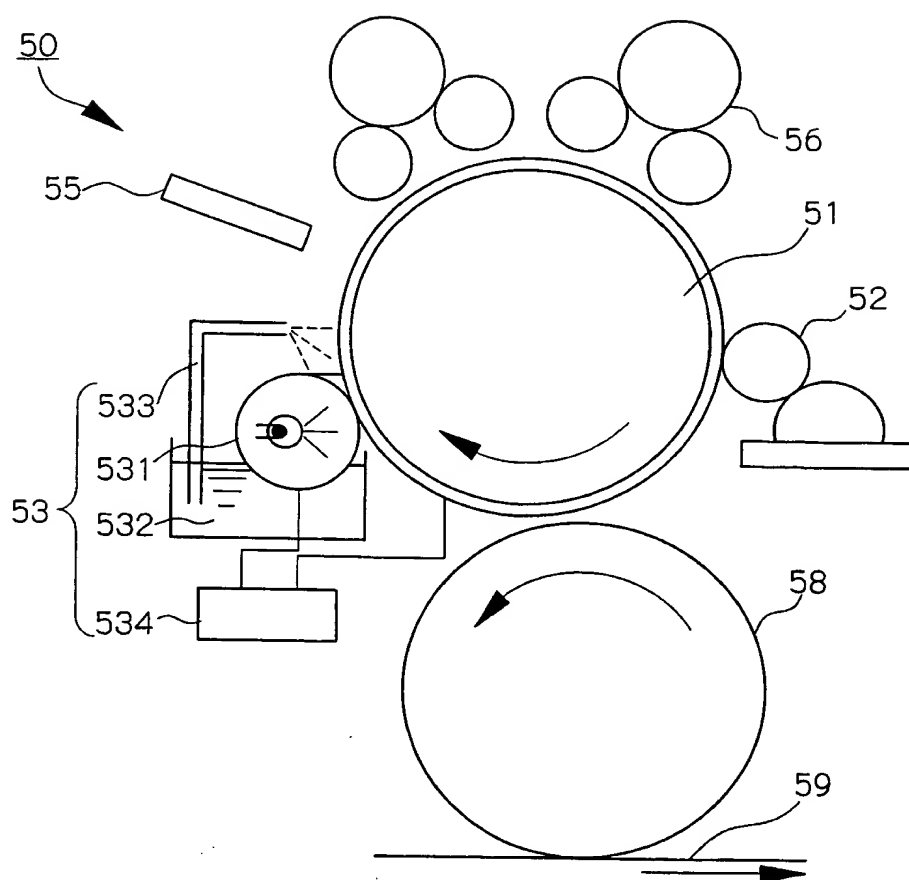
図 15



THIS PAGE BLANK (USPTO)

12/12

図 16



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/00641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP, 11-123807, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99)	
P,X	Par. Nos. [0044], [0114]; Figs. 1-8	1-4, 8-23, 35-43 , 47, 50
P,Y	Full text; Figs. 1-8 & EP, 911154, A	5-7, 44-46
P,X	JP, 11-109610, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99)	
P,X	Par. Nos. [0015] - [0016], [0044]	1-23, 35-42
P,Y	Full text (Family: none)	43-47, 50
P,Y	JP, 11-208134, A (Ricoh Company, Ltd., Tohoku Ricoh Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99),	43-47, 50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2000 (31.03.00)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2000 (11.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Par. No. [0027]</p> <p>(Family: none)</p> <p>JP, 2-289386, A (Sanyo Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 29 November, 1990 (29.11.90), Full text; Fig. 1</p> <p>(Family: none)</p>	1-51

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00641

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41N1/14, B41C1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、X	J P, 11-123807, A (富士写真フイルム株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99) 段落番号【0044】、【0114】、第1-8図	1-4、8- 23、35 -43、4 7、50
P、Y	全文、第1-8図 & EP, 911154, A	5-7、44 -46

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦



2 P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、X	JP, 11-109610, A (富士写真フイルム株式会社) 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 段落番号【0015】 - 【0016】、【0044】	1-23、3 5-42
P、Y	全文 (ファミリーなし)	43-47、 50
P、Y	JP, 11-208134, A (株式会社リコー、東北リコー株式 会社) 3. 8月. 1999 (03. 08. 99) 段落番号【0027】 (ファミリーなし)	43-47、 50
A	JP, 2-289386, A (山陽国策パルプ株式会社) 29. 11月. 1990 (29. 11. 90) 全文、第1図 (ファミリーなし)	1-51